

تأثیر کاربرد گرافن به عنوان ماده الکترودی بر بازده سلول‌های خورشیدی پلیمری

زهرا فخاران^۱، لیلا ناجی^{۲*}، خسرو معدنی پور^۳، شعله کاظمی فرد^۴

۱- دانشجوی دکترا، شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
۲* - استادیار، شیمی تجزیه (الکتروشیمی)، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
۳- دانشیار، فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
* تهران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵، leilanjaji@aut.ac.ir

چکیده

تولید انرژی با استفاده از پدیده فتوولتایی در سلول‌های خورشیدی می‌تواند از میزان وابستگی ما به سوخت‌های فسیلی و تولید گازهای گلخانه‌ای بکاهد. سلول‌های خورشیدی پلیمری در مقایسه با سایر انواع سلول‌های خورشیدی، اگر چه راندمان تبدیل انرژی پایین تری دارند اما دارای مزایایی چون وزن کم، انعطاف پذیری و ضریب جذب بالا هستند و فرایندهای مربوط به تهیه آن‌ها نسبت به سلول‌های خورشیدی سیلیکونی از هزینه‌ی کمتری برخوردار است. این دستگاه‌ها از سه جزء اصلی فتوآنود، لایه‌ی فعال و کاتد تشکیل شده‌اند. فتوآنود اولین جزء در تماس با نور خورشید است. این لایه باید تا حد امکان شفاف باشد؛ بگونه‌ای که در ناحیه‌ی مرئی فاقد جذب بوده تا بتواند بیشتر تابش فرودی را از خود عبور دهد. همچنین از هدایت الکتریکی بالا و مقاومت پایینی برخوردار باشد. فتوآنود باید دارای تابع کار بالا باشد تا بتواند حفرات تولید شده توسط لایه‌ی فعال را بطور مطلوبی جمع‌آوری نماید. کاتد نیز بایستی از هدایت الکتریکی بالا و تابع کار پایین برای جمع‌آوری الکترون‌ها برخوردار باشد. در این مقاله‌ی مروری به معرفی گرافن، خواص فیزیکی و تأثیر به کارگیری آن در راندمان سلول‌های خورشیدی پلیمری پرداخته شده است. همچنین مقایسه‌ای میان بازده تولید انرژی سلول‌های خورشیدی با الکتروود گرافنی و سلول‌های خورشیدی با الکتروود معمول و متداول ایندیوم قلع اکساید (ITO)، صورت گرفته است.

کلیدواژه‌گان: سلول‌های خورشیدی پلیمری، الکتروود، گرافن

The Effect of Graphene as an Electrode Material on Power Conversion Efficiency of Polymer Solar Cells

Zahra Fakharan¹, Leila Naji^{2*}, Khosro Madanipour³, Sholeh Kazemifard⁴

1,4- Ph.D. Candidate, Chemistry Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor, Chemistry Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

3- Associate Professor, Department of Physics, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

* P.O.B. 15875-4413 Tehran, Iran, leilanjaji@aut.ac.ir

Received: 25 May 2016 Accepted: 6 August 2016

Abstract

The production of energy using solar cells could reduce our dependence on fossil fuels and greenhouse gas emissions. Polymer solar cells in comparison with the other types, with having lower power conversion efficiency, have advantages such as low weight, high flexibility, high absorption coefficient and lower fabrication cost related to silicon solar cells. These devices are made from three main components: photoanode, the active layer and a cathode. Photoanode is the first component in contact with the sunlight. This layer must be transparent and have high electrical conductivity and low resistance. The work function of photoanode must be high to collect the holes produced by the active layer. The cathode should have high conductivity and low work function to collect electrons. This review paper introduces the graphene, its physical properties, its application as electrodes and its effect on power conversion efficiency of polymer solar cells.

Keywords: Polymer Solar Cells, Electrodes, Graphene



۱- مقدمه

مصرف انرژی و تولید گازهای گلخانه‌ای در سال‌های اخیر به مقدار بی سابقه‌ای افزایش یافته است. مصرف الکتریسیته در جهان در سال ۲۰۰۵ به ۳۹۰۰ گیگاوات رسید. انتظار می‌رود این مقدار در سال ۲۰۳۰ به ۶۰۰۰ گیگاوات برسد. بیشترین افزایش در نشر گازهای گلخانه‌ای در سال‌های ۲۰۰۴-۱۹۷۰ مربوط به تولید الکتریسیته بوده است. تولید انرژی با استفاده از پدیده فوتو ولتایی (PV) می‌تواند تا حد بسیار زیادی از میزان وابستگی ما به سوخت‌های فسیلی برای تولید الکتریسیته و هزینه‌های مربوط به تولید آن بکاهد [۱]. امروزه سلول‌های خورشیدی سیلیکونی ۷/۹۰٪ سلول‌های خورشیدی تجاری را تشکیل می‌دهند. این دستگاه‌ها به ویفرهای سیلیکونی با خلوص بالا نیاز دارند. ویفرهای سیلیکونی قبل از آن که در این دستگاه‌ها مورد استفاده قرار گیرند بایستی از فرایندهای دمایی با هزینه‌های بالا بهره‌مند شوند؛ به گونه‌ای که ممکن است هزینه‌های تهیه‌ی آن‌ها تا چهار برابر نسبت به تولید انرژی از طریق سوخت‌های فسیلی افزایش‌یابد. لذا لازم است در ساختار سلول‌های خورشیدی از مواد ارزان تری استفاده نمود [۲]. امروزه سلول‌های خورشیدی پلیمری^۱، رنگدانه‌ای^۲، پروسکایت^۳ به منظور جایگزین شدن کامل سلول‌های خورشیدی سیلیکونی روی کار آمده‌اند. در سال‌های اخیر سلول‌های خورشیدی پلیمری به دلیل راندمان تبدیل انرژی مناسب و هزینه‌های پایین ساخت مورد توجه قرار گرفته‌اند. این دستگاه‌ها دارای مزایایی چون وزن کم، انعطاف‌پذیری مناسب، ضریب جذب بالا هستند و ضخامت چند صد نانومتری آن‌ها برای جذب بیشتر تابش فرودی کافیت. این دستگاه‌ها می‌توانند با تکنیک‌های ساخت ارزان قیمت که نیاز به فرایند‌های دمایی کمتری دارند تهیه شوند [۳]. یک سلول خورشیدی پلیمری از سه جز کلی فوتوآند، لایه‌ی فعال و کاتد تشکیل شده است [۴]. اکسید ایندیوم قلع (ITO) رایج‌ترین ترکیب مورد استفاده در فوتوآند سلول‌های خورشیدی پلیمری به شمار می‌رود. این ترکیب با داشتن باندگپ مناسب، تابع کار مناسب و بالا برای جمع‌آوری حفره، شفافیت بالا و هدایت الکتریکی مناسب تاکنون توجه زیادی را برای استفاده در فوتوآند سلول‌های خورشیدی پلیمری به خود جلب نموده است. ITO در کنار تمام مزایای خود دارای معایب متعددی می‌باشد. محدود بودن منابع ایندیوم باعث گران شدن این ماده گردیده است. تکنیک‌های لایه‌نشانی پیشرفته که نیاز به خلأ بالا برای تهیه‌ی لایه نازک‌های ITO دارند منجر به افزایش قیمت فوتوآند‌های حاصل می‌شود. ترد و شکننده بودن الکترودها، ناپایداری آن‌ها در محیط‌های اسیدی و عدم شفافیت کافی در محدوده مادون قرمز از دیگر معایب این ترکیب به شمار می‌رود [۵]. در سال‌های اخیر ترکیبات متعددی به منظور جایگزینی ITO در ساختار سلول‌های خورشیدی پلیمری به کار گرفته شده است. گرافن یکی از مواد مورد استفاده در فوتوآند سلول‌های خورشیدی پلیمری به هدف جایگزینی ITO می‌باشد [۵]. کاتد سلول‌های خورشیدی پلیمری بایستی ضمن داشتن هدایت الکتریکی بالا از تابع کار پایین برای جمع‌آوری الکترون‌های تولید شده در لایه‌ی فعال برخوردار باشد. آلومینیوم، طلا، نقره، کلسیم فلزاتی هستند که معمولاً در کاتد سلول‌های خورشیدی پلیمری به کار می‌روند [۶]. در این مقاله‌ی مروری ابتدا ساختار کلی و مواد مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی پلیمری بررسی شده و سپس به معرفی ITO به عنوان رایج‌ترین ترکیب مورد استفاده در فوتوآند این دستگاه

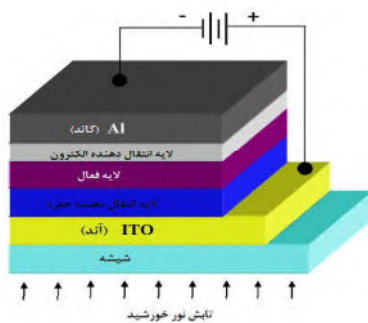
ها و مواد جایگزین آن از جمله گرافن پرداخته شده است. گزارشات مبتنی بر کاربرد گرافن به عنوان کاتد سلول‌های خورشیدی پلیمری بسیار محدود است. همچنین تاثیر هالکترودهای گرافنی بر راندمان این دستگاه‌ها گزارش شده است.

۲- سلول‌های خورشیدی پلیمری

در این بخش به معرفی ساختار، مواد مورد استفاده و مکانیسم عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری پرداخته می‌شود.

۲.۱ ساختار و مواد

شکل ۱ طرح شماتیکی از یک سلول خورشیدی پلیمری را نمایش می‌دهد. یک سلول خورشیدی پلیمری از اجزای مختلفی تشکیل شده است که در ادامه معرفی شده‌اند.



شکل ۱ طرح شماتیکی از ساختار یک سلول خورشیدی پلیمری [۷]

آند سلول‌های خورشیدی پلیمری اولین بخش در معرض تابش خورشید می‌باشد و به علت تماس مستقیم با نور خورشید به آن فوتوآند گفته می‌شود. این بخش از سلول‌های خورشیدی پلیمری بایستی شفاف باشد به گونه‌ای که نور خورشید به راحتی و بدون جذب به لایه‌های درونی تر انتقال‌یابد [۶]. در اکثر سلول‌های خورشیدی پلیمری از ITO به عنوان ماده‌ی شفاف و نیمه رسانا جهت استفاده در فوتوآند استفاده می‌شود. این ترکیب معمولاً با روش لایه‌نشانی پوششی^۴ بر روی سطح شیشه لایه‌نشانی می‌شود و به دلیل شفافیت مناسب و تابع کار^۵ بالا برای استفاده در فوتوآند سلول‌های خورشیدی پلیمری و جمع‌آوری حفره مناسب است [۶]. در سال‌های اخیر مطالعاتی جهت جایگزین کردن ITO با مواد هادی ارزان تر مانند نانوسیم‌های نقره [۸]، نانولوله‌های کربن [۹]، گرافن [۱۰] و... انجام شده است. بسیاری از ساختارها از یک لایه‌ی انتقال دهنده حفره^۶ (HTL) بر روی فوتوآند بهره می‌برند. لایه‌ی HTL از نفوذ الکترون‌ها به سمت آند جلوگیری کرده و نقش مهمی در جمع‌آوری مؤثرتر و کارآمدتر بار الکتریکی تولید شده ایفا می‌نماید. مهمترین پلیمر هادی که به عنوان HTL در ساختار سلول‌های خورشیدی پلیمری استفاده می‌شود پلی (۳،۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) پلی (استایرن سولفونات)^۷ است که لایه‌ی نازکی از آن با روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی ITO قرار می‌گیرد [۱۱].

⁴ Sputtering

⁵ تابع کار تفاوت بین تراز فرمی و تراز خلأ است و عبارتست از حداقل کار ترمودینامیکی لازم برای حذف یک الکترون از جسم جامد به نقطه‌ی بی در خلأ و خارج از سطح جسم

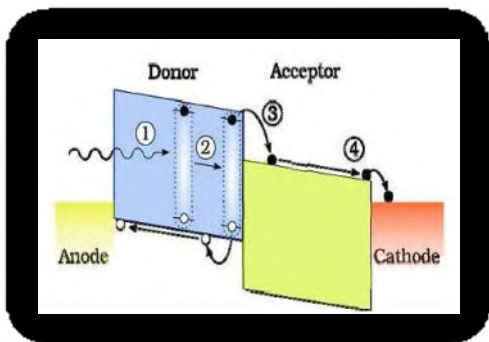
⁶ Hole Transport Layer (HTL)

⁷ PEDOT: PSS

¹ Polymer solar cells
² Dye-sensitized solar cells
³ Perovskite solar cells



پتانسیل رخ می دهد یک میدان الکتریکی نسبتاً قوی شکل می گیرد. اکسایشون ها قبل از آن که از بین بروند بایستی به این منطقه برسند. در غیر این صورت ممکن است با آسایش تابشی یا غیرتابشی انرژی خود را از دست بدهند. طول نفوذ اکسایشون ها در پلیمرها و به طور کلی در مواد نیمه رسانای آلی بین ۲۰-۱۰ نانومتر است. این مسئله حین طراحی لایه های فعال در سلول های خورشیدی پلیمری حائز اهمیت است [۱۴، ۱۵]. مرحله آخر شامل انتقال بار به کاتد و آند و جمع آوری آن می باشد. بارهای آزاد تولید شده بایستی قبل از تخریب به الکتروود مناسب رسیده و جمع آوری شوند. برای این منظور حاملان بار نیاز به یک نیروی محرکه دارند. در محل تماس ترکیبات پذیرنده و دهنده الکترون یک شیب در پتانسیل شیمیایی الکترون ها و حفره ها ایجاد می شود. این شیب از تفاوت انرژی بالاترین اوربیتال ملکولی اشغال شده^۶ (نوار ظرفیت) در ترکیب دهنده الکترون و پایین ترین اوربیتال ملکولی اشغال نشده^۷ (نوار هدایت) در ترکیب پذیرنده الکترون ایجاد می شود و می تواند میدان الکتریکی درونی ایجاد کند. به کار بردن دو الکتروود با تابع کار مختلف برای جمع آوری الکترون و حفره یک میدان الکتریکی بیرونی ایجاد کرده که به همراه میدان الکتریکی درونی به حرکت حاملان بار کمک می کند. شیب غلظتی موجود در حاملان بار نیز منجر به ایجاد جریان های نفوذی می شود که خود محرک دیگری برای حرکت الکترون ها به سمت کاتد و حفرات به سمت فوتوآند است [۱۴-۱۶]. در ادامه به معرفی بیشتر فوتوآند سلول های خورشیدی پلیمری و ترکیبات رایج مورد استفاده در آن پرداخته می شود.



شکل ۲ مکانیسم عملکرد سلول های خورشیدی پلیمری (۱): جذب فوتون و تولید اکسایشون. (۲): نفوذ اکسایشون به فصل مشترک دهنده و پذیرنده الکترون. (۳): تفکیک اکسایشون و تشکیل الکترون ها و حفرات آزاد. (۴) جمع آوری بار توسط الکتروودها [17]

۳- فوتوآند

الکتروودها و به ویژه فوتوآند به عنوان یکی از اجزای مهم و حیاتی سلول های خورشیدی به شمار می روند. مهم ترین ویژگی ها برای آن که ماده ای به عنوان فوتوآند در سلول های خورشیدی مورد استفاده قرار بگیرد عبارتند از: باندگپ بزرگ و شفافیت بالا برای عبور بخش بزرگی از تابش نور خورشید، هدایت الکتریکی بالا و مقاومت الکتریکی پایین، تحرک بالای حاملان بار (الکترون و حفره) و انرژی فرمی مناسب. اکسید ایندیوم قلع (ITO) رایج ترین ترکیب مورد استفاده در فوتوآند سلول های خورشیدی پلیمری به شمار

مهمترین بخش در سلول های خورشیدی پلیمری لایه های فعال می باشد که مسئولیت جذب تابش خورشید و تولید الکترون-حفره را برعهده دارد. در اکثر ساختارها لایه های فعال از پلیمرهای مزدوج در نقش الکترون دهنده^۱ و الکترون پذیرنده^۲ تشکیل می شود. لایه های نانومتری از مواد پلیمری با باندگپ و ترازهای انرژی مناسب با روش لایه نشانی چرخشی بر روی HTL لایه نشانی می شود. پلی ۳-هگزیل تیوفن (P3HT) یکی از پرکاربردترین پلیمرهای هادی در ساختار سلول های خورشیدی پلیمری به شمار می رود. این ترکیب با باندگپ ۶۰۰ نانومتر (۱/۹ الکترون ولت) به عنوان الکترون دهنده در ساختار سلول های خورشیدی پلیمری به کار گرفته شده و منجر به جذب ۲۲/۴٪ انرژی خورشید می شود. این مقدار جذب به لحاظ تئوری، دانسیته جریان ۱۴/۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع تولید می کند. اگر P3HT با ترکیبات پذیرنده الکترون مرسوم مانند فیل C61 بوتیریک اسید متیل استر (PCBM) در لایه های فعال سلول خورشیدی به کار گرفته شود باندگپ به ۱۰۰۰ نانومتر می رسد. این مقدار باندگپ منجر به جذب ۵۳٪ نور خورشید و تولید دانسیته جریان ۳۳/۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع می گردد. اما در عمل رسیدن به این مقادیر دشوار است و راندمان سلول های خورشیدی پلیمری بر مبنای لایه های فعال P3HT: PCBM به ۵٪ رسیده است [۱۲]. در برخی از سلول های خورشیدی پلیمری از لایه های انتقال دهنده الکترون^۳ (ETL) به عنوان لایه سدکننده حفره به منظور تفکیک مؤثرتر الکترون ها و انتقال آن ها به سمت کاتد استفاده می گردد. LiF یکی از رایج ترین این ترکیبات است که در خلا بر روی ترکیبات لایه های فعال لایه نشانی می شود [۱۳]. کاتد سلول های خورشیدی پلیمری از فلزاتی با تابع کار پایین مانند Al, Ca, Cu, Au ویا ترکیبی از آن ها بهره می برد تا اختلاف تابع کار میان فوتوآند و کاتد برقرار شده و امکان انتقالات بار فراهم گردد. لایه نشانی کاتد معمولاً به روش لایه نشانی پاششی یا تبخیر فیزیکی در خلا^۴ انجام می شود [۶].

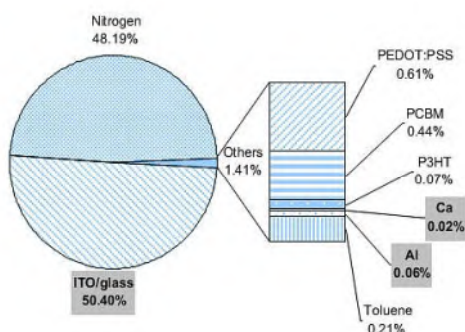
۲.۲ مکانیسم عملکرد

فرآیند تبدیل نور به الکترونیسته به وسیله سلول های خورشیدی پلیمری در چهار مرحله توصیف می گردد که در شکل ۲ نمایش داده شده است. مرحله اول شامل جذب فوتون و تولید جفت الکترون-حفره است. در این مرحله پلیمر مزدوج که در ساختار لایه های فعال بکار گرفته شده است به واسطه جذب نور خورشید تهییج شده و زوج الکترون-حفره یا اکسایشون^۵ تولید می کند. به دلیل ثابت دی الکتریک پایین پلیمرهای هادی در اثر تهییج با تابش به جای الکترون ها و حفره های آزاد اکسایشون تولید می شود. اکسایشون شامل یک جفت الکترون-حفره می باشد که به یکدیگر متصل شده اند [۱۴، ۱۵]. مرحله دوم شامل نفوذ اکسایشون به فصل مشترک ترکیب دهنده و پذیرنده الکترون است. در این مرحله اکسایشون پس از شکل گیری به مرز مشترک ترکیب الکترون دهنده و پذیرنده نفوذ می کند. مرحله سوم تفکیک اکسایشون در مرز مشترک ترکیبات دهنده و پذیرنده الکترون و تولید الکترون ها و حفره های آزاد می باشد. در این مرحله برای تفکیک اکسایشون های یک میدان الکتریکی قوی لازم است. در منطفه سطح تماس ترکیبات دهنده و پذیرنده الکترون زمانی که یک تغییر ناگهانی در انرژی

1 Electron donor
2 Electron acceptor
3 Electron Transport Layer (ETL)
4 Physical Vapor Deposition (PVD)
5 Exciton

6 Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)
7 Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)





شکل ۵ مقایسه‌ی نسبی هزینه‌ی مواد به کار رفته در تهیه‌ی سلول خورشیدی پلیمری در مقیاس آزمایشگاهی [۲۲].

مواد الکترودی جایگزین ITO بایستی شفاف و ارزان قیمت بوده و از وزن سبک و انعطاف پذیری مناسبی برخوردار باشند. همچنین این مواد ضمن داشتن هدایت الکتریکی بالا بایستی در مقیاس انبوه تولید شوند [۲۰]. این مواد به چهار دسته‌ی کلی شامل پلیمرهای هادی، کامپوزیت‌ها، فلزات و مواد کربنی طبقه بندی می‌شوند [۲۳]. گرافن یک کاندید مناسب به منظور استفاده در الکترودهای نیمه شفاف سلول‌های خورشیدی پلیمری به شمار می‌رود. تحرک بالای حاملان بار، شفافیت مناسب، هدایت الکتریکی بالا، انعطاف پذیری و وزن سبک باعث شده است که این ماده برای استفاده در کاند و آند سلول‌های خورشیدی پلیمری مناسب باشد. گرافن شفافیتی برابر با ITO اما مقاومت کمتری دارد. این ترکیب انعطاف پذیر است و در طراحی الکترودهای منعطف به کار می‌رود [۵]. گرافن با داشتن تمام این چهار ویژگی یک کاندید مناسب برای استفاده در الکترودهای سلول‌های خورشیدی می‌باشد [۲۰]. تا کنون تحقیقات وسیعی در زمینه‌ی استفاده از گرافن به عنوان الکترودهای سلول‌های خورشیدی نقاط کوانتومی^۲، حساس به رنگدانه، پروسکایت و سلول‌های خورشیدی پلیمری ارائه شده است. در ادامه به بررسی تاثیر کاربرد گرافن در فوتوآند سلول‌های خورشیدی پلیمری پرداخته شده است.

۴- تاثیر فوتوآندهای گرافنی در بازده تبدیل انرژی در سلول‌های خورشیدی پلیمری

در سلول‌های خورشیدی پلیمری گرافن می‌تواند هم در ساختار فوتوآند، لایه‌ی فعال به عنوان پذیرنده‌ی الکترون، کاند و لایه‌ی انتقال دهنده‌ی حفره (HTL) و لایه‌ی انتقال دهنده‌ی الکترون (ETL) به کار می‌رود. در جدول ۱ بیشترین راندمان به دست آمده در سلول‌های خورشیدی پلیمری متشکل از فوتوآندهای گرافنی گزارش شده است [۱۲].

می‌رود. این ترکیب شامل ایندیوم، قلع و اکسیژن بوده و یک نیمه هادی شفاف به شمار می‌رود. لایه‌ی نازکی از ITO بر روی شیشه با روش لایه نشانی پاششی یا تبخیر فیزیکی در خلا قرار گرفته و به عنوان الکترودهای هادی جریان الکتریسیته به کار می‌رود (شکل ۳) [۱۸]. پاندگپ ITO بزرگ (FeV) است و بنابراین در ناحیه‌ی مرئی تابش شفاف می‌باشد [۱۹]. مقاومت ITO تقریباً $30-10 \Omega/sq$ و شفافیت آن $90-80\%$ است [۲۰]. انرژی تراز هدایت این نیمه هادی $4.7 eV$ بوده و به دلیل داشتن تابع کار بالا جمع کننده‌ی مناسبی برای حفره‌ها در سلول‌های خورشیدی پلیمری به شمار می‌رود [۲۱].



شکل ۳ اکسید ایندیوم قلع به عنوان رایج ترین ترکیب الکترودی در سلول‌های خورشیدی پلیمری

ITO معایبی نیز دارد. محدود بودن منابع ایندیوم بر روی کره‌ی زمین، سمیت بالا و هزینه‌ی بالای تهیه که عمدتاً شامل فرآیندهایی در دماهای بالا و خلاء می‌باشند از جمله معایب ITO به شمار می‌رود. همچنین الکترودهای حاصل از ITO بسیار شکننده و غیر منعطف هستند. شکل ۴ برخی از کاربردهای سلول‌های خورشیدی پلیمری منعطف را در منسوجات و سقف‌های منحنی شکل نشان می‌دهد. غیر منعطف بودن ITO امکان تهیه‌ی سلول‌های خورشیدی پلیمری منعطف و قابل حمل را در این کاربردهای ویژه محدود می‌سازد. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است بیش از نیمی از هزینه‌های مربوط به مراحل تهیه‌ی سلول‌های خورشیدی پلیمری در مقیاس آزمایشگاهی مربوط به تهیه‌ی ITO می‌باشد [۵]. در سال‌های اخیر مطالعات و تلاش‌های فراوانی جهت جایگزین کردن این ترکیب با مواد مناسب تر انجام شده است که در ادامه معرفی می‌شوند.



شکل ۴ کاربرد سلول‌های خورشیدی پلیمری منعطف در پوشاک و سقف‌های منحنی

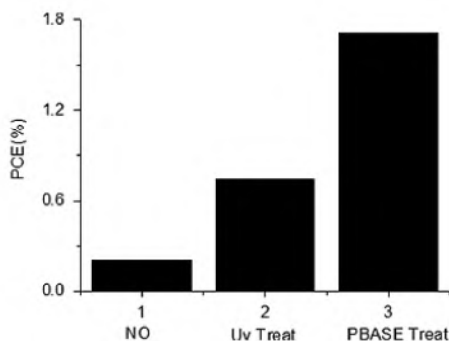
¹ <http://www.tradecore.com/product/detail/P285458/ITO-coated-glass.html>

² Quantum dot solar cells



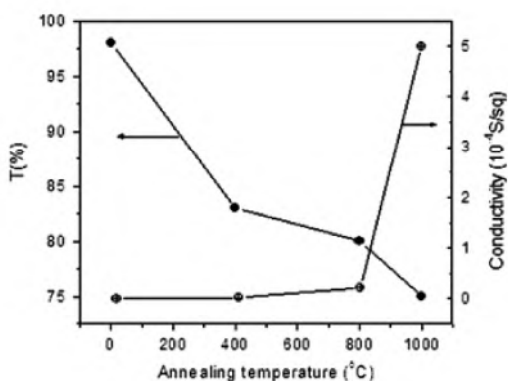
جدول ۱ راندمان سلول های خورشیدی پلیمری متشکل از فوتوندهای گرافنی [۱۲].

ماده	ساختار سلول خورشیدی پلیمری	راندمان (%)	رفرنس
لایه نازک گرافن	Quartz/TGFs/P3HT:PCBM /Ag	۱/۵۳	[۲۴]
گرافن با لایه های کم	FLGFs/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	۱/۷۱	[۲۵]
گرافن	Quartz/graphene/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	۰/۸۳	[۲۶]
اکسید گرافن کاهش یافته	PET:rGO:PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO2/Al	۰/۷۸	[۲۷]
گرافن	PET:CVD graphene/PEDOT PSS/CuPc/C60/BCP/Al	۱/۱۸	[۲۸]
گرافن چند لایه	Glass/MLG/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiOx/Al	۲/۶	[۲۹]
گرافن	CCG/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	۱/۰۱	[۳۰]
گرافن چند لایه	MLG/MoO3+PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	۲/۵	[۳۱]
گرافن چند لایه	MLG/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	۲/۶۸	[۳۲]
گرافن چند لایه	Glass/MLG/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	۱/۱۷	[۳۳]



شکل ۶ راندمان سلول خورشیدی پلیمری پس از اصلاح ترشوندگی سطح گرافن [۵].

عملیات گرمایی تاثیر بسزایی در عملکرد الکتروگرافنی و راندمان تبدیل انرژی خورشید در سلول خورشیدی پلیمری دارد. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است گرما بر خواص هدایتی و شفافیت گرافن تاثیر گذار می باشد. با افزایش دما میزان هدایت الکتریکی صفحات گرافنی افزایش و میزان شفافیت (درصد عبور تابش) کم می شود [۵].



شکل ۷ تاثیر دما بر هدایت و شفافیت الکترودهای گرافنی [۵].

به طور کلی می توان گفت در حوزه ی فوتوندهای سلول های خورشیدی پلیمری، گرافن به دلیل فراوانی و مقدار قابل توجه توان تبدیل انرژی خورشیدی حاصله در سلول های خورشیدی پلیمری یک ماده ی مناسب و مهم به منظور جایگزین سازی ترکیبات کلاسیک همچون ITO است [۵].

در این مطالعات نتایج حاصل از آنالیز جریان-ولتاژ و راندمان سلول های خورشیدی پلیمری با فوتوندهای گرافنی و فوتوندهای ITO مقایسه شده است. در برخی از موارد مقدار جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) و ولتاژ مدار باز (V_{oc}) و راندمان تبدیل انرژی در ساختارهایی با فوتوندهای گرافنی کمتر از ساختارهایی با فوتوندهای ITO می باشد. آنگریز بودن سطح گرافن، ترشوندگی کم و عدم ارتباط موثر با لایه ی HTL که عموماً پلیمری حلال در آب است یکی از عوامل راندمان کمتر آن نسبت به ITO می باشد. در برخی مطالعات دیگر نشان داده شد عملکرد سلول های خورشیدی پلیمری زمانی که شفافیت الکترودهای گرافنی بیشتر از ۶۵٪ است به راندمان انتقالات بار در الکترودهای گرافنی بستگی دارد. همچنین افزایش ضخامت لایه های گرافنی منجر به کاهش مقاومت صفحات آن و افزایش هدایت الکتریکی و در نتیجه افزایش جریان اتصال کوتاه و راندمان سلول خورشیدی می شود. به منظور کاهش مقاومت صفحات گرافن و افزایش هدایت الکتریکی راهکارهای مختلفی ارائه می شود. افزایش ضخامت صفحات گرافنی از طریق افزایش غلظت محلول گرافن به کار گرفته شده در لایه نشانی یکی از این راهکارها می باشد. این روش یک روش موثر است چرا که در مقایسه با روش هایی که برای دوپ کردن گرافن استفاده می شود در آن از هیچ ماده ی شیمیایی اضافی استفاده نمی شود. کنترل ضخامت همچنین بر روی شفافیت الکترودهای حاصل موثر است. شفافیت بیشتر الکترودها منجر به عبور بیشتر تابش خورشید و راندمان بیشتر سلول خورشیدی پلیمری می شود. بنابراین یک تعادل مناسب بین هدایت و شفافیت برای رسیدن به عملکرد بهتر در ساختار سلول خورشیدی پلیمری لازم است [۳۴]. همچنین محققان دریافته اند بهینه کردن هدایت گرافن و ترشوندگی سطحی آن تاثیر قابل توجهی در بهبود عملکرد الکترودهای گرافنی دارد. در برخی مطالعات با استفاده از تابش ماوراء بنفش-

¹ Pyrene buanoic acid succidimidy ester



۵- تاثیر کاتدهای گرافنی در بازده تبدیل انرژی در سلول های خورشیدی پلیمری

تعداد مطالعات مبتنی بر کاربرد گرافن در کاتد سلول های خورشیدی پلیمری و جایگزین نمودن فلزات به عنوان کاتدهای مرسوم توسط گرافن بسیار محدود است. در اکثر این مطالعات لایه های نازکی از گرافن چند لایه توسط روش CVD بر روی زیرلایه های مسی تهیه شده و سپس بر روی لایه های فعال پلیمری منتقل می گردد [۳۶]. جدول ۲ کاربرد گرافن در کاتد سلول های خورشیدی پلیمری به همراه راندمان ایجاد شده در این ساختارها را نمایش می دهد.

جدول ۲ راندمان سلول های خورشیدی پلیمری متشکل از کاتدهای گرافنی [۱۲]

ماده	ساختار سلول خورشیدی پلیمری	راندمان (%)	رفرنس
گرافن چند لایه	MLG/WPF-6-oxy-F/P3HT : PCBM/PEDOT : PSS/AI	۱/۲۳	[۳۵]
گرافن چند لایه	Glass/ITO/ZnO/P3HT : PCBM/MLG	۲/۵۰	[۳۶]
گرافن تک لایه	ITO/PEDOT/CuPC : C 60: TPBi/SLG	۰/۲۲	[۳۷]
اکسید گرافن کاهش یافته	PET : alkali + rGO SWCNT/P3HT : PCBM/V ₂ O ₅ /AI	۱/۶۷	[۳۸]
گرافن تک لایه	Glass/ITO/ZnOP3HT : PCBM/PEDOT : PSS/Au + SLG	۲/۷	[۳۹]

تابع کار گرافن چند لایه ۴/۵۸ الکترون ولت است. در برخی مطالعات برای کاهش میزان تابع کار گرافن به منظور جمع آوری بهتر الکترون ها در کاتد از لایه های بنایینی دوقطبی استفاده می شود. این کار میدان الکتریکی درونی را افزایش داده و جمع آوری الکترون ها در این شرایط بهبود یافته ویا تسریع می شود [۳۶]. نمک های کربناتی عناصر قلیایی نظیر سزیم کربنات (Cs₂CO₃) یکی از موادی هستند که جهت کاهش تابع کار گرافن در بین لایه های آن استفاده می شوند. ترکیب تجاری WPF-6-oxy-F از بهترین ترکیباتی است که جهت کاهش تابع کار گرافن تا کنون مورد استفاده قرار گرفته است. در صورت استفاده از این ترکیب تابع کار گرافن تا نزدیک تراز LUMO (هدایت) پلیمرهای پذیرنده الکترون کاهش می یابد. راندمان سلول خورشیدی پلیمری متشکل از کاتدهای گرافنی در این شرایط به ۱/۲۳٪ رسیده است [۳۵]. کیفیت گرافنی که در کاتد استفاده می شود به لحاظ هدایت الکتریکی نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. کاهش مقاومت سری با تولید گرافن هایی با هدایت الکتریکی بیشتر منجر به افزایش راندمان سلول های خورشیدی پلیمری می شود. این مسئله به طور مستقیم به روشی که برای تهیه گرافن به کار گرفته شده وابسته است [۳۷]. تا کنون روش های مختلفی برای سنتز گرافن ارائه شده است. اولین روش سنتز شیمیایی فاز بخار (CVD) است. سی همی شود [۴۰]. روش دوم لایه برداری مکانیکی گرافن از گرافیت با استفاده از تیغه های فوق تیزیا نوار چسب اسکاچ استمی شود [۴۱]. روش سوم رشد همیافته^۱ بر روی صفحات عایق نظیر SiC است [۴۲]. بهترین روش برای تهیه کامپوزیت های گرافن و تولید آن در مقیاس تجاری استفاده از پیش مادهی اکسید گرافن است. احیای شیمیایی اکسید گرافن توسط عوامل احیا

کنندهی شیمیایی منجر به تولید اکسید گرافن کاهش یافته می شود. روش آخر احیای اکسید گرافن با استفاده از گرما می باشد در این روش اکسید گرافن به سرعت در جوی شامل گاز آرگون یا نیتروژن به اکسید گرافن کاهش یافته تبدیل می شود. الکترودهای گرافنی با لایه نشانی اکسید گرافن بر روی زیرلایه های مناسب و سپس احیای آن با استفاده از بخارات هیدرازین تهیه می شوند. حرارت دادن لایه ها با حذف نقایص ساختاری و بهبود مورفولوژی گرافن منجر به افزایش راندمان و دانسیتهی جریان در سلول خورشیدی می شود [۱۲].

به نظر می رسد کنترل تابع کار گرافن بهترین راهکار برای افزایش هدایت الکتریکی و راندمان سلول های خورشیدی پلیمری باشد که از گرافن به عنوان کاتد بهره می برند. این هدف ممکن است با روش های مختلفی حاصل شود. استفاده از لایه های بینابینی یا دوپ نمودن گرافن با عوامل مختلف و مناسب از جمله این راهکارها می باشد. افزایش ضخامت لایه های فعال به منظور افزایش میزان جذب تابش و بهینه کردن انتقالات بار از دیگر روش ها برای بهبود راندمان این دستگاه ها می باشد. CVD رایج ترین روش باری تهیهی گرافن و لمینیت کردن شایع ترین روش برای تهیهی این الکترودها می باشد. دمای بالای مورد نیاز در روش CVD رشد صفحاتی گرافنی را بر روی برخی از زیرلایه ها غیر ممکن می سازد و این می تواند تاثیر منفی در عملکرد سلول خورشیدی پلیمری داشته باشد. نیاز امروز جهانی توسعهی روش هایی برای تولید گرافن در مقیاس انبوه است که از مساحت بالا و هدایت الکتریکی مناسبی برخوردار باشد [۱۲].

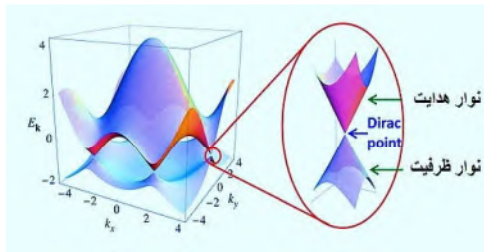
در ادامه به معرفی ساختار و خواص فیزیکی گرافن به عنوان یک ماده ارزشمند قابل به کارگیری در انواع سلول های خورشیدی به ویژه سلول های خورشیدی پلیمری پرداخته شده است.

۶- ساختار و خواص فیزیکی گرافن بمنظور کاربرد در سلول های خورشیدی

گرافن بعنوان یک واحد ساختاری از آلوتروپ های مختلف کربن شامل فولرن، نانولوله های کربنی و گرافیت در نظر گرفته می شود. گرافیت یکی از آلوتروپ های سه بعدی کربن از صفحات فشرده شدهی گرافنی تشکیل شده است. همان گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است فولرن آلوتروپ بدون بعد و نانولوله های کربنی آلوتروپیک بعدی کربن محسوب می شوند. یک صفحهی گرافن از اتم های کربن با هیبریداسیون SP² تهیه شده و بنابراین ساختاری مسطح و دوبعدی دارد. در گرافن اتم های کربن بایک الگوی هگزاگونیالی و به صورت فشرده در کنار هم قرار گرفته اند. هر اتم کربن به سه اتم کربن مجاور از طریق سه پیوند □ متصل شده و یک اوربیتال p هیبرید نشده بر روی هر اتم کربن و عمود بر صفحه باقی می ماند. هم پوشانی جانبی این اوربیتال ها به الکترون ها اجازهی حرکت آزادانه داده و باعث ایجاد هدایت الکتریکی در گرافن می شود [۴۳].

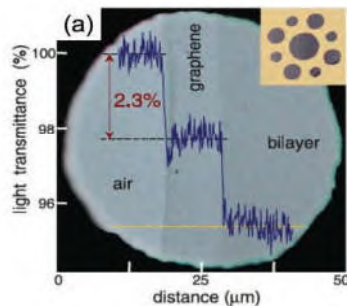


¹ Epitaxial growth



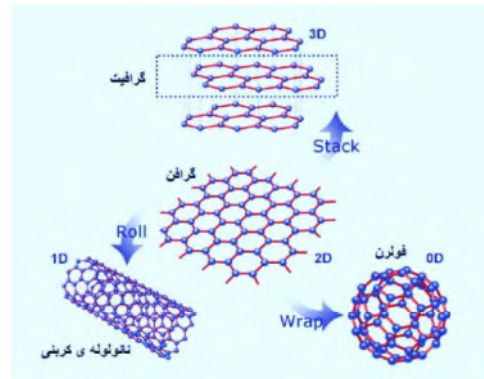
شکل ۱۰ نمایش نقاط دیراک در ساختار گرافن [۴۶]

همان گونه که در شکل ۱۱ نشان داده شده میزان جذب یک لایه از گرافن ۲/۳٪ است. بنابراین هر لایه از گرافن عبوری حدود ۹۷/۷٪ دارد. هر چه تعداد لایه های گرافن افزایش یابد مقدار جذب افزایش یافته و مقدار عبور تابش کم می شود [۲۰].



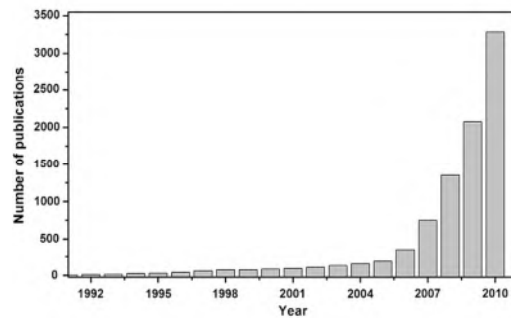
شکل ۱۱ روزنه ای به قطر ۵۰ میکرون که توسط گرافن تک لایه و دولایه پوشیده شده است. جذب نوری گرافن تک لایه و دولایه به ترتیب ۲/۳٪ و ۴/۶٪ می باشد [۴۷].

گرافن تک لایه با داشتن مدول یانگ 340 N/m و مقاومت در برابر شکست 42 N/m قویترین ماده‌ی شناخته شده با ضخامت تن هایک اتم در جهان به شمار می رود. به دلیل انعطاف مکانیکی بالا گرافن برای استفاده در ابزار الکترونیکی منعطف بسیار مناسب است. مواد دو بعدی به ویژه گرافن از مساحت سطح بالایی برخوردارند. به لحاظ تئوری مساحت سطح یک لایه از گرافن $2630 \text{ m}^2/\text{gr}$ می باشد. این ماده می تواند بر روی مساحت سطح بالای خود چگالی بالایی از یون ها و حاملان بار را ذخیره کند. یک لایه از گرافن با وزن یک گرم مساحت یک زمین فوتبال را پوشش می دهد [۲۰، ۴۷]. در جدول ۳ کاربرد ITO و گرافن به عنوان الکتروود شفاف بایکدیگر مقایسه شده است. مساحت سطح گرافن بیشتر از ITO می باشد. گرافن حاصل از روش CVD شفافیتی برابر با ITO اما مقاومت کمتری دارد. این ماده بر خلاف ITO سبک و انعطاف پذیر است و در طراحی الکتروودهای منعطف به کار می رود [۵]. در دو سلول خورشیدی پلیمری با لایه‌ی فعال و لایه‌ی انتقال دهنده‌ی الکترون مشابه راندمان سلول خورشیدی پلیمری بر پایه‌ی گرافن ۳/۹۸٪ گزارش شده است. این مقدار اندکی بیشتر از راندمان سلول خورشیدی پلیمری بر پایه‌ی ITO (۳/۶۸٪) می باشد [۵].



شکل ۸ نمایش آلوتروپ های مختلف کربن [۴۴]

تحقیقات در مورد گرافن و جداسازی یک لایه به ضخامت یک اتم از گرافیت از سال ۱۹۶۰ آغاز شد. این تحقیقات تا اواخر قرن بیستم ادامه یافت اما رشد آهسته ای داشت. در سال ۲۰۰۴ روشی برای تهیه و خالص سازی گرافن ارائه شد که در آن یک لایه‌ی نازک از گرافیت توسط نوار چسب جدا شده و این کار آنقدر تکرار می شد تا بتوان به لایه‌ی نازکی از آن دست یافت. گرافن حاصل خواص هدایتی خوبی از خود نشان می داد. از آن زمان تا کنون همان طور که در شکل ۹ نشان داده شده است تعداد مقالات و نوشته های مربوط به گرافن به شدت رشد یافته است [۴۵].



شکل ۹ تعداد مقالات انشاریافته در حوزه‌ی گرافن در طی ۲۰ سال اخیر [۴۵]

گرافن به عنوان یک نیمه هادی با باندگپ صفر^۱ شناخته می شود. همان گونه که در شکل ۱۰ نشان داده شده است نوارهای هدایت و ظرفیت این ماده در شش نقطه که به نقاط دیراک^۲ معروفند به یکدیگر می رسند. بنابراین گرافن از تحرک خوبی برای حاملان بار یعنی الکترون ها و حفره ها برخوردار است [۲۰].

مقاومت یک لایه از گرافن $62/4 \text{ } \Omega/\text{cm}$ بوده و هدایت الکتریکی بالایی دارد. همچنین اگر تعداد صفحات گرافنی افزایش یابد و یا گرافن توسط عوامل شیمیایی دیگر دوپ شود مقاومت آن به $30 \text{ } \Omega/\text{cm}$ کاهش یافته و از خواص هدایتی مطلوب تری برخوردار می گردد.

¹ Zero bandgap
² Dirac points



- [9] H.-Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, and Y. H. Lee, "Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 7758-7759, 2007.
- [10] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, and Y. I. Song, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nature nanotechnology*, vol. 5, pp. 574-578, 2010.
- [11] S. Jönsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. D. Van Der Gon, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, "The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)= polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films," *Synthetic Metals*, vol. 139, pp. 1-10, 2003.
- [12] A. Manzano-Ramírez, E. J. López-Naranjo, W. Soboyejo, Y. Meas-Vong, and B. Vilquin, "A Review on the Efficiency of Graphene-Based BHJ Organic Solar Cells," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, p. 1, 2015.
- [13] Z. Zhuo, F. Zhang, J. Wang, J. Wang, X. Xu, Z. Xu, Y. Wang, and W. Tang, "Efficiency improvement of polymer solar cells by iodine doping," *Solid-State Electronics*, vol. 63, pp. 83-88, 2011.
- [14] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 1324-1338, 2007.
- [15] B. C. Thompson and J. M. Frechet, "Polymer-fullerene composite solar cells," *Angewandte chemie international edition*, vol. 47, pp. 58-77, 2008.
- [16] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, "Polymer solar cells," *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 153-161, 2012.
- [17] W. C. Choy, *Organic Solar Cells*: Springer, 2013.
- [18] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, F. Tinti, and N. Camaioni, "Polymer-and carbon-based electrodes for polymer solar cells: toward low-cost, continuous fabrication over large area," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 100, pp. 97-114, 2012.
- [19] H. Kim, C. Gilmore, A. Pique, J. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. Kafafi, and D. Chrisey, "Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 6451-6461, 1999.
- [20] Z. Liu, S. P. Lau, and F. Yan, "Functionalized graphene and other two-dimensional materials for photovoltaic devices: device design and processing," *Chemical Society Reviews*, 2015.
- [21] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. Chang, and T. J. Marks, "p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, pp. 2783-2787, 2008.
- [22] N. Espinosa, R. Garcia-Valverde, A. Urbina, and F. C. Krebs, "A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods under ambient conditions," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 1293-1302, 2011.
- [23] D. Angmo and F. C. Krebs, "Flexible ITO-free polymer solar cells," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, pp. 1-14, 2013.
- [24] X. Wang, L. Zhi, N. Tsoo, Ž. Tomović, J. Li, and K. Müllen, "Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells," *Angewandte chemie*, vol. 120, pp. 3032-3034, 2008.
- [25] Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, and K. P. Loh, "Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 063302, 2009.
- [26] Y. Xu, G. Long, L. Huang, Y. Huang, X. Wan, Y. Ma, and Y. Chen, "Polymer photovoltaic devices with transparent graphene electrodes produced by spin-casting," *Carbon*, vol. 48, pp. 3308-3311, 2010.
- [27] Z. Yin, S. Sun, T. Salim, S. Wu, X. Huang, Q. He, Y. M. Lam, and H. Zhang, "Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes," *ACS nano*, vol. 4, pp. 5263-5268, 2010.

جدول ۳ مقایسه‌ی الکترودهای شفاف گرافنی و ITO در سلول های خورشیدی

پلیمری [۵]

الکتروود	گرافن	خواص
ITO	زیاد	مساحت سطح ویژه
کوچک	۸۰-۹۰	عبور نور (T/)
۸۰	۸-۳۸	مقاومت (Ω/sq)
۶۰-۱۰۰	۲/۵	راندمان تبدیل انرژی (%)
۷/۷	بله	الکتروود منعطف
خیر		

۷- نتیجه گیری

در این مقاله‌ی مروری به معرفی اهمیت، ساختار، مواد تشکیل دهنده و مکانیسم عملکرد سلول های خورشیدی پلیمری پرداخته شد. سپس گرافن به عنوان یکی از مواد پر کاربرد مورد استفاده در الکترودهای موجود در سلول های خورشیدی پلیمری معرفی گشت. نشان داده شد که گرافن می تواند هم در فوتوآند و هم در کاتد سلول های خورشیدی پلیمری به کار گرفته شود. این مسئله از نیاز ما به مواد قدیمی مورد استفاده در الکتروود این دستگاه ها که هر کدام معایب متعددی دارند می کاهد. خواص فیزیکی و روش های تولید گرافن معرفی و سرانجام در مورد تاثیر این ماده بر راندمان سلول های خورشیدی پلیمری بحث شد. مشخص شد که افزایش شفافیت و کاهش مقاومت صفحات گرافنی به کار گرفته شده در الکتروودها تاثیر قابل توجهی بر عملکرد سلول های خورشیدی پلیمری دارد. در فوتوآند افزایش تابع کار گرافن، افزایش هدایت و شفافیت به منظور عبور هر چه بیشتر تابش و جمع آوری بهتر حفرات تولید شده در لایه‌ی فعال و در کاتد کاهش تابع کار گرافن با استفاده از دوپ نمودن یا استفاده از لایه های بینابینی و افزایش هدایت الکترونیکی از مهم ترین چالش ها به حساب می آیند.

۸- مراجع

- [1] N. S. Allen, *Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials*: John Wiley & Sons, 2010.
- [2] H. Assender and A. Barkhouse, "Photovoltaic Polymer Materials," *Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials*, p. 271, 2010.
- [3] J. Bernede, "Organic photovoltaic cells: history, principle and techniques," *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 53, pp. 1549-1564, 2008.
- [4] B. R. Saunders and M. L. Turner, "Nanoparticle-polymer photovoltaic cells," *Advances in colloid and interface science*, vol. 138, pp. 1-23, 2008.
- [5] Y. Sun, W. Zhang, H. Chi, Y. Liu, C. L. Hou, and D. Fang, "Recent development of graphene materials applied in polymer solar cell," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 973-980, 2015.
- [6] T. L. Benanti and D. Venkataraman, "Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology," *Photosynthesis research*, vol. 87, pp. 73-81, 2006.
- [7] C.-T. Lee and C.-H. Lee, "Conversion efficiency improvement mechanisms of polymer solar cells by balance electron-hole mobility using blended P3HT: PCBM: pentacene active layer," *Organic Electronics*, vol. 14, pp. 2046-2050, 2013.
- [8] L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes," *ACS nano*, vol. 4, pp. 2955-2963, 2010.



- graphene oxide at large scale," *Accounts of chemical research*, vol. 45, pp. 598-607, 2012.
- [45] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, and C. W. Bielawski, "From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 9336-9344, 2010.
- [46] J. Zhu, M. Chen, Q. He, L. Shao, S. Wei, and Z. Guo, "An overview of the engineered graphene nanostructures and nanocomposites," *Rsc Advances*, vol. 3, pp. 22790-22824, 2013.
- [47] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3906-3924, 2010.
- [28] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, "Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics," *ACS nano*, vol. 4, pp. 2865-2873, 2010.
- [29] M. Choe, B. H. Lee, G. Jo, J. Park, W. Park, S. Lee, W.-K. Hong, M.-J. Seong, Y. H. Kahng, and K. Lee, "Efficient bulk-heterojunction photovoltaic cells with transparent multi-layer graphene electrodes," *Organic Electronics*, vol. 11, pp. 1864-1869, 2010.
- [30] J. Geng, L. Liu, S. B. Yang, S.-C. Youn, D. W. Kim, J.-S. Lee, J.-K. Choi, and H.-T. Jung, "A simple approach for preparing transparent conductive graphene films using the controlled chemical reduction of exfoliated graphene oxide in an aqueous suspension," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 14433-14440, 2010.
- [31] Y. Wang, S. W. Tong, X. F. Xu, B. Özyilmaz, and K. P. Loh, "Interface Engineering of Layer-by-Layer Stacked Graphene Anodes for High-Performance Organic Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 1514-1518, 2011.
- [32] Y. U. Jung, S.-I. Na, H.-K. Kim, and S. J. Kang, "Organic photovoltaic devices with low resistance multilayer graphene transparent electrodes," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, p. 050604, 2012.
- [33] Y.-Y. Choi, S. J. Kang, H.-K. Kim, W. M. Choi, and S.-I. Na, "Multilayer graphene films as transparent electrodes for organic photovoltaic devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 96, pp. 281-285, 2012.
- [34] Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, and Y. Chen, "Organic photovoltaic devices based on a novel acceptor material: graphene," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 3924-3930, 2008.
- [35] G. Jo, S.-I. Na, S.-H. Oh, S. Lee, T.-S. Kim, G. Wang, M. Choe, W. Park, J. Yoon, and D.-Y. Kim, "Tuning of a graphene-electrode work function to enhance the efficiency of organic bulk heterojunction photovoltaic cells with an inverted structure," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 213301, 2010.
- [36] Y.-Y. Lee, K.-H. Tu, C.-C. Yu, S.-S. Li, J.-Y. Hwang, C.-C. Lin, K.-H. Chen, L.-C. Chen, H.-L. Chen, and C.-W. Chen, "Top laminated graphene electrode in a semitransparent polymer solar cell by simultaneous thermal annealing/releasing method," *ACS nano*, vol. 5, pp. 6564-6570, 2011.
- [37] M. Cox, A. Gorodetsky, B. Kim, K. S. Kim, Z. Jia, P. Kim, C. Nuckolls, and I. Kymissis, "Single-layer graphene cathodes for organic photovoltaics," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 123303, 2011.
- [38] J.-H. Huang, J.-H. Fang, C.-C. Liu, and C.-W. Chu, "Effective work function modulation of graphene/carbon nanotube composite films as transparent cathodes for organic optoelectronics," *Acs Nano*, vol. 5, pp. 6262-6271, 2011.
- [39] Z. Liu, J. Li, Z.-H. Sun, G. Tai, S.-P. Lau, and F. Yan, "The application of highly doped single-layer graphene as the top electrodes of semitransparent organic solar cells," *ACS nano*, vol. 6, pp. 810-818, 2011.
- [40] T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, "Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces," *Physical review letters*, vol. 64, p. 768, 1990.
- [41] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. a. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [42] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, and A. N. Marchenkov, "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene," *Science*, vol. 312, pp. 1191-1196, 2006.
- [43] C. Zhang and T. Liu, "A review on hybridization modification of graphene and its polymer nanocomposites," *Chinese Science Bulletin*, vol. 57, pp. 3010-3021, 2012.
- [44] X. Wan, Y. Huang, and Y. Chen, "Focusing on energy and optoelectronic applications: a journey for graphene and

