

石墨烯-晶体硅光伏器件的研究进展

徐迪恺, 余学功, 杨德仁

(浙江大学材料科学与工程学院 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 随着化石能源的日益枯竭, 能源问题成为当今世界需要解决的首要问题。在将来的世界能源结构中, 太阳能有望占据主导地位。石墨烯是已知材料中载流子移动速度最快的, 它化学稳定性好, 且在可见光波段具有极高的透光性, 非常适合应用于光伏领域。石墨烯-硅太阳能电池是一种新型的硅基肖特基结太阳能电池, 具有制备工艺简单, 制作成本低等优点, 应用潜力巨大。自 2010 年首次报道以来, 器件的光电转换效率已由 1.65% 迅速提升至 15.6%, 得到了广泛的关注。简要介绍了石墨烯-硅太阳能电池的基本结构和工作原理, 从硅表面反射率优化、石墨烯导电性和功函数优化、石墨烯-硅界面优化和 n 型石墨烯-硅太阳能电池等 4 个方面概述了石墨烯-硅太阳能电池的发展历程、研究现状和未来趋势。

关键词: 石墨烯; 硅; 太阳能电池; 掺杂; 界面

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)04-0302-06

Progress of Graphene-Silicon Photovoltaic Devices

XU Dikai, YU Xuegong, YANG Deren

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science & Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Since the fossil fuels are exhausting, energy issue becomes the primary problem for the whole world. Solar energy is supposed to prevail in the future world energy structure. Graphene, which has the fastest carrier mobility among known materials, is of brilliant chemical stability and high transparency in the visible light range. Therefore, Graphene is suitable material for photovoltaic applications. Graphene-Silicon (Gr-Si) solar cell, which is a new kind of Si-based Schottky junction solar cell, has a great application potential due to its simple and low-cost fabrication process. Since it was first reported in year of 2010, the Gr-Si solar cell has attracted considerable interest. Rapid developments of power converse efficiency from 1.65% to 15.6% have been witnessed. In this article, the device structure and working mechanism of Gr-Si solar cells are introduced. Meanwhile, recent development and breakthroughs concerning optimization in reflection of Si surface, work function and conductance of Gr films, quality of Gr-Si interface and n-Gr/p-Si solar cells are reviewed.

Key words: graphene; silicon; solar cells; doping; interface

1 前言

随着社会的发展, 人们对能源的需求日益增加。目前, 化石能源(煤、石油、天然气等)在世界能源结构中占主导地位。以化石能源支持的经济模式是不可持续的, 并存在污染等问题。因此, 世界主要国家都在寻求环境友好的新能源, 大力发展相关技术, 期望以此逐步取代化石能源。太阳能储量丰富、清洁无污染, 受到了

广泛的关注。对太阳能的利用主要包括光化学转换、光热转换和光电转换等 3 种形式。其中, 太阳能电池是将太阳光转换为电能的器件, 具有广泛的应用前景。硅基太阳能电池是最早发展起来也是最成熟的太阳能电池, 晶体硅太阳能电池的光电转换效率已超过 25%^[1]。然而, 受限于高纯硅材料的使用和复杂的生产过程, 晶体硅太阳能电池的成本较高, 采用晶体硅电池组件的发电成本仍远高于常规能源。石墨烯(Gr)是一种典型的二维材料, 厚度仅为 0.335 nm, 它在 2004 年首次由 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 利用机械剥离法由石墨中分离制得^[2]。石墨烯在可见光范围内透光性大于 95%^[3], 且具有优良的电学性能^[4], 非常适合用于太阳能电池。以石墨烯为电极的有机太阳能电池^[5-6]和染料敏化太阳能电池^[7-9]已经有

收稿日期: 2015-07-30

第一作者: 徐迪恺, 男, 1990 年生, 博士研究生。

通讯作者: 余学功, 男, 1978 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: yuxuegong@zju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.04.08

许多报道。2010年, Wu Dehai 研究组首次报道了石墨烯-硅太阳电池^[10], 他们将多层石墨烯与 n 型硅结合, 获得了 1.65% 的电池效率, 其器件结构如图 1 所示。石墨烯-硅太阳电池以其简单的制备工艺、低廉的制备成本以及较高的光电转换效率, 吸引了广泛的关注。经过不断的努力, 石墨烯-硅太阳电池在经过掺杂、减反射、界面优化等处理后, 最高效率已达 15.6%^[11], 具有极大的应用潜力。

2 石墨烯-硅光伏器件的结构和工作原理

典型的石墨烯-硅(Gr-Si)太阳电池的结构如图 1 所示。石墨烯是一种半金属, 石墨烯与 n 型硅接触形成肖特基结(Schottky junction), 器件的能带结构如图 2 所示。在石墨烯/硅界面处形成的肖特基势垒在硅的近表面产生内建电场。在光照下, 硅基底中产生的电子-空穴对被内建电场分离, 空穴经石墨烯被收集, 电子则经硅衬底被收集, 分别传导至外电路, 形成电流。在这种电池结构中, 硅基底为吸光材料, 石墨烯既与硅形成异质结分离光生载流子, 又作为透明导电电极传输载流子^[12]。仅有极少量入射光被石墨烯吸收, 因而理论上讲, 只要界面足够优化, 石墨烯-硅太阳电池的效率可接近于晶体硅电池。

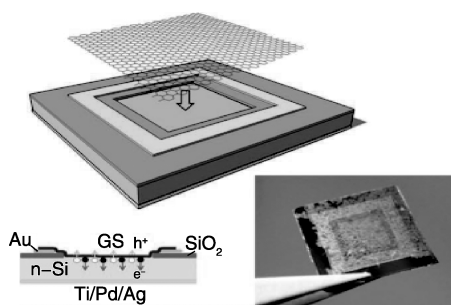


图 1 石墨烯-硅异质结太阳电池^[10]

Fig. 1 Graphene-silicon heterojunction solar cells^[10]

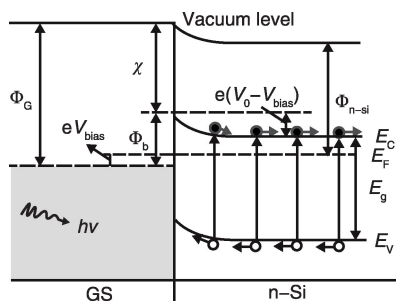


图 2 石墨烯-硅肖特基结的能带结构示意图^[10]

Fig. 2 Schematic diagram of Schottky junction energy band of Graphene-Silicon^[10]

3 石墨烯-硅光伏器件性能优化

3.1 硅反射率优化

平面硅在可见光波段反射率较高, 工业中一般使用制绒工艺来降低硅表面反射率, 以减少光能的损失。然而, 传统制绒工艺形成金字塔状结构可能会使石墨烯薄膜破损, 不适用于石墨烯-硅太阳电池的优化。

为降低器件的光学损失, 提高器件的短路电流(J_{sc}), 目前文献报道的减反射手段有两种。一种是利用刻蚀形成硅表面的微纳结构以达到陷光效果, Jie Jiansheng 研究组对此做了一系列工作^[13-14]。该小组制备了硅纳米线(SiNWs)和硅纳米孔(SiNHs)两种结构(如图 3), 其反射谱如图 4 所示^[15]。进一步优化发现, 硅纳米孔深度由 3.8 μm 增加到 12.8 μm , 电池 J_{sc} 由 20.19 mA/cm^2 提高到 31.56 mA/cm^2 。Zhu Hongwei 等^[16]则使用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 薄膜将石墨烯-硅太阳电池的 J_{sc} 从 23.9 提高至 32.5 mA/cm^2 。

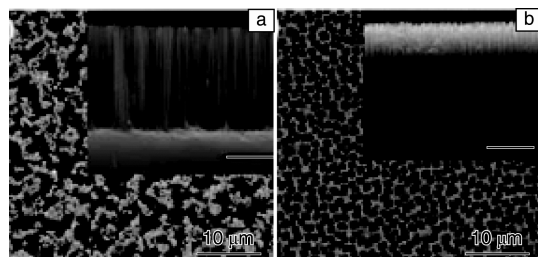


图 3 硅纳米线(a)和硅纳米孔(b)的 SEM 照片^[15]

Fig. 3 SEM images of Si nanowires (a) and Si nanoholes(b)^[15]

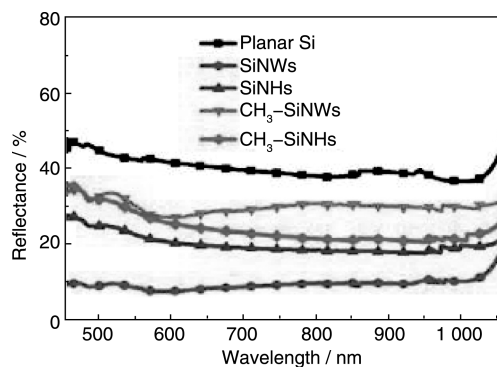


图 4 平面硅、硅纳米线(SiNWs)和硅纳米孔(SiNHs)的反射谱^[15]

Fig. 4 Reflection spectra of planar Si, Si nanowires and Si nanoholes^[15]

3.2 石墨烯导电性和功函数优化

石墨烯-硅太阳电池的石墨烯薄膜主要通过化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)生长。这样获得的石墨烯薄膜中存在大量的晶界和缺陷, 其电子迁移率与石墨烯的理论值($2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)有很大差

距。石墨烯具有独特的狄拉克锥型能带结构,其在狄拉克点(-4.6 eV)附近仅具有有限的态密度。石墨烯暴露于空气中时,水蒸气和氧气分子被吸附于石墨烯表面,使石墨烯呈弱 p 型。因而,一般文献报道的本征石墨烯的功函数(W_F)为 $4.6\sim 4.8\text{ eV}$ ^[15],载流子浓度较低。常见的大面积石墨烯薄膜方块电阻在 $200\sim 2\,000\ \Omega/\square$ 范围内^[17-19],其横向导电性较差,导致制备的太阳电池器件串联电阻(R_s)较大,极大限制了器件的性能。另一方面,本征石墨烯与 n 型硅接触后形成的肖特基势垒较低,不利于光生载流子的分离,导致器件的反向饱和电流(J_0)较大,而填充因子(FF)和开路电压(V_{oc})较低。

对石墨烯进行 p 型掺杂可大幅提高石墨烯的导电性,并提高石墨烯的功函数。与传统的半导体掺杂引入缺陷能级的原理不同,石墨烯的掺杂通过石墨烯与掺杂剂间的相互作用得到,其本质为石墨烯与掺杂剂间的电荷转移。掺杂直接改变了石墨烯薄膜的载流子浓度和费米能级位置,达到调控石墨烯导电性和功函数的目的^[20]。使用一些具有强氧化性或吸引电子能力的物质可实现石墨烯的 p 型掺杂。2012 年,Arthur F. Hebard 研究组利用双三氟甲磺酰亚胺(TFSA)对石墨烯进行 p 型掺杂,由于石墨烯导电性的提高以及肖特基势垒的增大,电池 J_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 分别由 $14.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 0.43 V 和 32% 上升至 $25.3\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 0.54 V 和 63%;器件的光电转换效率(PCE)由 1.9% 提高到 8.6%^[21]。2013 年,Zhu Hongwei 研究组利用 HNO_3 掺杂石墨烯,再结合 TiO_2 减反射工艺,将石墨烯-硅电池的效率纪录进一步提升至 14.5%^[16]。

然而,上述掺杂方法稳定性较差,导致石墨烯-硅太阳电池的性能在几天内迅速衰减^[16,18]。Jie Jiansheng 研究组报道了一种稳定性较好的氯金酸(HAuCl_4)掺杂工艺^[13],该小组使用 4 层石墨烯和硅纳米孔制备电池,获得的太阳电池初始效率为 6.04%,经掺杂后达到 10.40%;效率在一周后衰减至 9.65%,衰减率仅为 7.2%。Chen ChunWei 研究组利用 HAuCl_4 与石墨烯反应时生成的 Au 颗粒修补石墨烯表面缺陷(见图 5),再使用

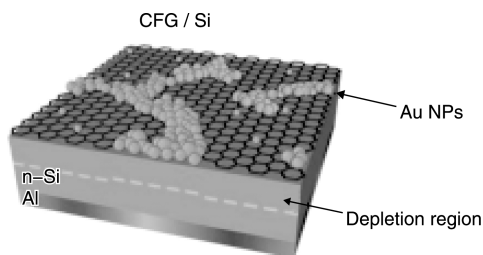


图 5 金颗粒修复石墨烯表面缺陷示意图^[19]

Fig. 5 Schematic diagram of crack-filled graphene (CFG) in assistance of Au particles^[19]

TFSA 掺杂获得了 12.3% 的电池效率。其报道的 FF 为目前最高,达 79%^[19]。

此外,也有文献报道使用 MoO_3 ^[22]、PEDOT^[23]、 MoF_6 ^[24]、双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI)^[25] 等作为掺杂剂实现石墨烯的 p 型掺杂,但这些掺杂手段尚未用于石墨烯-硅太阳电池。寻找一种更加高效、稳定的掺杂剂,并成功应用于石墨烯-硅太阳电池,是目前该领域研究的重要课题之一。

除了用化学掺杂调节石墨烯的功函数外,改变石墨烯薄膜的层数也可调节石墨烯的功函数,提高石墨烯-硅太阳电池性能。研究表明^[14],使用 4 层石墨烯组装的石墨烯-硅太阳电池的效率最高。这是因为随石墨烯层数的增加,石墨烯的导电性和功函数会逐渐提升,使器件 V_{oc} 和 FF 相应上升。同时,多层石墨烯薄膜对光的吸收随层数逐渐增强,导致到达硅表面的有效光子数减少。如图 6 所示,当石墨烯层数超过 4 层时,该效应使得电池的短路电流下降,从而使电池的效率降低。

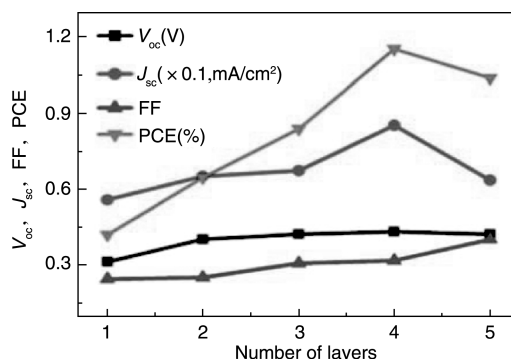


图 6 石墨烯-硅太阳电池性能参数随石墨烯层数的变化^[14]

Fig. 6 Variations of photovoltaic parameters of Graphene-Si solar cells with number of graphene layers^[14]

银纳米线(AgNWs)与石墨烯薄膜复合也可显著改善石墨烯薄膜的导电性。其原理是通过搭桥的方式连接不同的石墨烯晶粒,从而大幅削弱石墨烯晶界对载流子的散射^[26]。Yang Deren 研究组使用银纳米线(AgNWs)和氧化石墨烯(GO)制备了 $\text{Gr}/\text{AgNWs}/\text{GO}$ 复合薄膜^[18]。经过优化,这种复合薄膜的方阻最低可达 $9\ \Omega/\square$,并具有良好的透光性。同时,氧化石墨烯包覆可抑制银纳米线的氧化和断裂,提高复合薄膜的稳定性。用这种复合薄膜制备的无化学掺杂的石墨烯-硅太阳电池效率达 8.68%,是目前报道效率最高的无化学掺杂的石墨烯-硅太阳电池。其性能在一周后仍可达 8.42%,衰减率仅为 3%。

3.3 石墨烯-硅界面优化

作为一个异质结器件,界面复合对器件性能的影响非常大。较差的界面质量会导致器件复合严重,反向饱和电流较大,从而显著降低电池的 FF 和 V_{oc} 。这也是限

制石墨烯-硅太阳能电池性能进一步提高的重要问题。对此, 多个研究组开展了相关工作。

Jie Jiansheng 研究组研究了不同硅钝化方式对石墨烯-硅太阳能电池性能的影响^[27]。如图 7a 所示, 氢钝化(H-Si)、氧化硅钝化(SiO_x -Si)和甲基钝化(CH_3 -Si)的平面硅和石墨烯组成的太阳能电池的二极管理想因子(n)依次减小, 说明石墨烯-硅界面处的载流子复合得到抑制, 甲基钝化在 3 种钝化方式中最好。与此对应, 电池的光伏性能参数随界面复合的减弱而依次增大, 如图 7b 所示, 无论是否经过 HNO_3 掺杂处理, 都是以甲基钝

化的平面硅为基体组装的石墨烯-硅太阳能电池的效率为最高。该小组还在硅表面旋涂了一层聚 3-己基噻吩(P3HT)薄膜来进一步优化石墨烯-硅太阳能电池界面^[27]。P3HT 的 HOMO 能级位置(~ 5.0 eV)与硅价带(5.17 eV)相近, LUMO 能级位置(~ 3.2 eV)高于硅的导带(4.05 eV), 器件能带结构如图 8 所示, P3HT 在该器件中起到传输空穴、阻挡电子的作用, 从而有效抑制了界面复合, 并提高了器件的肖特基势垒。掺杂后, 这种 Gr/P3HT/Si 太阳能电池效率为 10.30%, 高于普通石墨烯-硅太阳能电池的 7.65%, 这主要是由于 FF 的提高。

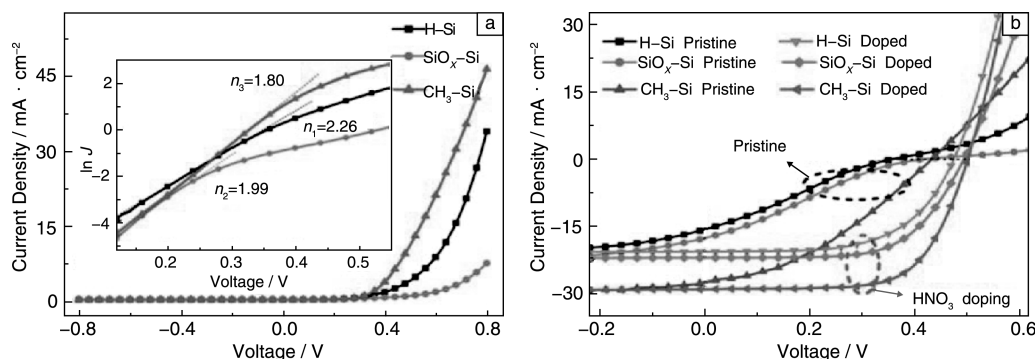


图 7 氢钝化(H-Si)、氧化硅钝化(SiO_x -Si)和甲基钝化(CH_3 -Si)的平面硅和石墨烯组成的太阳能电池的暗场特性和对应的二极管理想因子(a); 基于氢钝化(H-Si)、氧化硅钝化(SiO_x -Si)和甲基钝化(CH_3 -Si)3种硅基底的 Gr/Si 太阳能电池在 HNO_3 掺杂前后的光伏特性(b)^[27]

Fig. 7 Rectification characteristics of H-Si, SiO_x -Si and CH_3 -Si based Gr/Si solar cells under dark condition, inset: plots of $\ln J$ -V show the ideality factors of H-Si, SiO_x -Si and CH_3 -Si based cells, respectively (a); Photovoltaic characteristics of the H-Si, SiO_x -Si and CH_3 -Si based cells before and after HNO_3 doping (b)^[27]

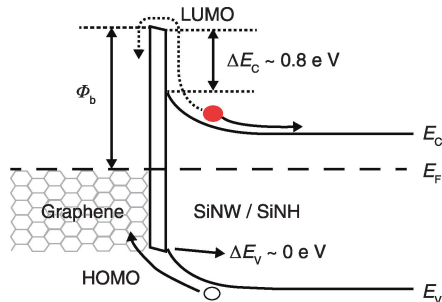


图 8 Gr-P3HT-Si 太阳能电池能带结构示意图^[27]

Fig. 8 Schematic diagram of energy band of Gr-P3HT-Si solar cells^[27]

早在 20 世纪 70 年代, 人们已经发现, 与普通肖特基结太阳能电池相比, 金属/绝缘体/半导体(MIS)结构的器件界面复合更少, 器件的 V_{oc} 和 FF 更高, 具有更优的性能。Yang Deren 研究组在硅表面沉积不同厚度的氧化石墨烯(GO), 制备了 Gr/GO/Si MIS 太阳能电池^[28]。这种方法具有工艺简单、层数可控的优点。该小组研究发现, 随 GO 厚度逐渐增加至 2.4 nm, 载流子隧穿通过绝

缘层的过程未受到阻碍, 器件的 J_{sc} 基本保持稳定, V_{oc} 逐渐增加; 超过 2.4 nm, 载流子隧穿严重受阻, 器件的 J_{sc} 和 V_{oc} 均迅速下降。如图 9a, 该结果与 MIS 模型吻合。引入 GO 薄膜使无化学掺杂的石墨烯-硅太阳能电池的效率由 1.57% 提高到 6.18%, 如图 9b。

Jing Kong 研究组对 Si 表面的自然氧化层(SiO_x)厚度做了细致的研究^[11]。该小组通过精细控制氧化时间, 获得了具有不同厚度 SiO_x 层的 Si 衬底(0.5~2.2 nm), 器件的 J -V 特性与 MIS 结构的理论计算良好吻合。最优的氧化层厚度为 1.5 nm, 并结合 HNO_3 掺杂和 TiO_2 减反射工艺, 他们获得了 15.6% 的电池效率, 创造了新的效率纪录。

3.4 石墨烯 n 型掺杂及光伏器件

与 n 型硅衬底相比, p 型硅成本更低, 被广泛应用于商业光伏组件的制备。若能实现有效且稳定的石墨烯 n 型掺杂, n-Gr/p-Si 太阳能电池有望具有更大的应用前景。而目前绝大多数文献报道的石墨烯-硅太阳能电池均由 p 型掺杂的石墨烯或呈弱 p 型的本征石墨烯与 n 型硅

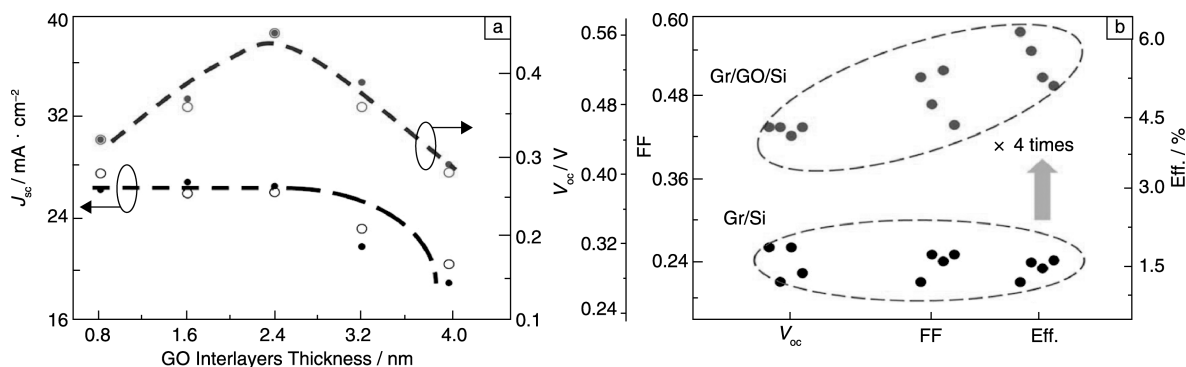


图 9 Gr/GO/Si 太阳电池的短路电流 (J_{sc}) 和开路电压 (V_{oc}) 随 GO 厚度的变化 (a), Gr/GO/Si 与 Gr/Si 太阳电池光伏性能比较 (b) [28]

Fig. 9 J_{sc} and V_{oc} of Gr/GO/Si solar cells as a function of GO interlayer thickness (a), photovoltaic parameters of Gr/GO/Si solar cells compared to that of Gr/Si solar cells (b) [28]

构成。紫精(BV)^[29]和一些含胺基^[30-31]的材料可有效地对石墨烯 n 型掺杂, 但 n 型石墨烯-p 型硅(n-Gr/p-Si)太阳电池却鲜有报道。

2014 年, Omkar Jani 研究组首次利用 NaBH_4 还原氧化石墨烯, 制备了 n-Gr/p-Si 太阳电池, 获得的光电转换效率仅为 0.02%^[32]。随后, Chen Chunwei 研究组利用 TiO_2 薄膜光照下产生的电子对石墨烯进行 n 型掺

杂^[33], 其器件结构如图 10a 所示。从图 10b 可以看到, 随光照时间增加, TiO_2 薄膜产生的电子逐渐增多, 其对石墨烯的掺杂程度逐渐提高, 对应器件的 V_{oc} 和 FF 均相应升高。该效应在光照 4 min 后达到饱和, 此时的电池效率为 10.5%。该研究提出了光致掺杂这一全新的石墨烯掺杂方式, 首次用于优化石墨烯-硅太阳电池的性能, 并创造了 n-Gr/p-Si 太阳电池的效率纪录。

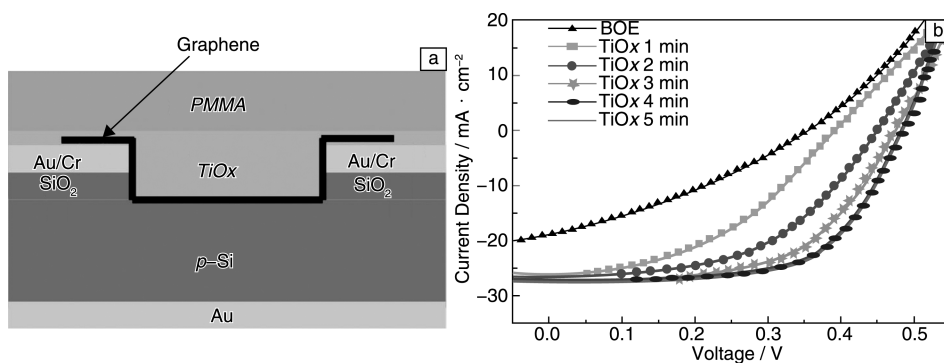


图 10 n-Gr/p-Si 太阳电池的器件结构示意图 (a), 光照下电池的 J - V 特性随光照时间的变化 (b) [33]

Fig. 10 Schematic diagram of structure of n-Gr/p-Si solar cells (a), J - V characteristics of the photovoltaic device under illumination as a function of illumination time (b) [33]

4 结 语

石墨烯-硅太阳电池是一种肖特基结太阳电池, 其中硅作为吸收层材料产生光生载流子, 石墨烯一方面与硅形成肖特基结, 另一方面作为透明导电电极收集载流子。其理论效率可接近于晶体硅太阳电池。依靠减反射、化学掺杂、界面优化等多种工艺手段, 石墨烯-硅太阳电池的光电转换效率已由最初 1.65% 迅速攀升至 15.6%。然而, 这种器件一周后的效率最高仅为 9.65%。不论是效率还是稳定性, 石墨烯-硅太阳电池

与商业化的晶体硅、铜钢镓硒等太阳电池均有很大距离。进一步优化石墨烯-硅界面, 提高石墨烯掺杂的强度和稳定性是目前石墨烯-硅太阳电池发展面临的两大问题。

参考文献 References

- [1] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* [J], 2015, 23(1): 1-9.
- [2] Novoselov K, Geim A K, Morozov S, et al. *Nature* [J], 2005, 438(7065): 197-200.

- [3] Ni G X, Zheng Y, Bae S, *et al.* *ACS Nano*[J], 2012, 6(5): 3 935-3 942.
- [4] Chen J H, Jang C, Adam S, *et al.* *Nature Physics*[J], 2008, 4(5): 377-381.
- [5] Wang X, Zhi L, Tsao N, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2008, 120(16): 3 032-3 034.
- [6] Wu J, Becerril H A, Bao Z, *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2008, 92(26): 263302.
- [7] Yang N, Zhai J, Wang D, *et al.* *Acs Nano*[J], 2010, 4(2): 887-894.
- [8] Hong W, Xu Y, Lu G, *et al.* *Electrochemistry Communications* [J], 2008, 10(10): 1 555-1 558.
- [9] Wang X, Zhi L, Müllen K. *Nano Lett*[J], 2008, 8(1): 323-327.
- [10] Li X, Zhu H, Wang K, *et al.* *Adv Mater*[J], 2010, 22(25): 2 743-2 748.
- [11] Song Y, Li X, Mackin C, *et al.* *Nano Lett*[J], 2015, 15(3): 2 104-2 110.
- [12] Sinha D, Lee J U. *Nano Lett*[J], 2014, 14(8): 4 660-4 664.
- [13] Xie C, Zhang X J, Ruan K Q, *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2013, 1(48): 15 348-15 354.
- [14] Zhang X, Xie C, Jie J, *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2013, 1(22): 6 593.
- [15] Wu Y, Zhang X, Jie J, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(23): 11 968-11 976.
- [16] Shi E, Li H, Yang L, *et al.* *Nano Lett*[J], 2013, 13(4): 1 776-1 781.
- [17] Li X, Xie D, Park H, *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(5): 1 945-1 948.
- [18] Yang L, Yu X, Hu W, *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2015, 7(7): 4 135-4 141.
- [19] Ho P H, Liou Y T, Chuang C H, *et al.* *Adv Mater*[J], 2015, 27(10): 1 724-1 729.
- [20] Huang X, Qi X, Boey F, *et al.* *Chem Soc Rev*[J], 2012, 41(2): 666-686.
- [21] Miao X, Tongay S, Petterson M K, *et al.* *Nano Lett*[J], 2012, 12(6): 2 745-2 750.
- [22] Meyer J, Kidambi P R, Bayer B C, *et al.* *Sci Rep*[J], 2014, 4: 5 380.
- [23] Feng T, Xie D, Lin Y, *et al.* *Nanoscale*[J], 2012, 4(6): 2 130-2 133.
- [24] Walter A L, Jeon K-J, Bostwick A, *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2011, 98(18): 184102.
- [25] Shan Z F, Li Q Y, Zhao Z J, *et al.* *Carbon*[J], 2015, 84: 9-13.
- [26] Choi H O, Kim D W, Kim S J, *et al.* *Adv Mater*[J], 2014, 26(26): 4 575-4 581.
- [27] Xie C, Zhang X, Wu Y, *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2013, 1(30): 8 567.
- [28] Yang L, Yu X, Xu M, *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2014, 2(40): 16 877-16 883.
- [29] Jeong H K, Kim K-j, Kim S M, *et al.* *Chem Phy Lett*[J], 2010, 498(1-3): 168-171.
- [30] Kim Y, Ryu J, Park M, *et al.* *ACS Nano*[J], 2014, 8(1): 868-874.
- [31] Bult J B, Crisp R, Perkins C L, *et al.* *ACS Nano*[J], 2013, 7(8): 7 251-7 261.
- [32] Behura S K, Nayak S, Mukhopadhyay I, *et al.* *Carbon*[J], 2014, 67: 766-774.
- [33] Ho P-H, Lee W-C, Liou Y-T, *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2015, 8(7): 2 085-2 092.

(编辑 惠 琼)