

上转换发光材料 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的制备及在染料敏化太阳能电池中的应用

吴亚丹^{1,2}, 胡 圳^{1,2}, 赵 丽^{1,2}, 王世敏^{1,2}, 董兵海^{1,2}, 王二静^{1,2}, 郭海永^{1,2}

(1 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉 430062; 2 湖北大学材料科学与工程学院, 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要 针对 N719 染料仅可吸收可见光这一局限, 本研究旨在通过引入上转换发光材料并将其应用于染料敏化太阳能电池的光阳极来拓宽光谱吸收范围, 提高光的捕获率, 进而达到提高电池光电转换效率的目的。首先, 采用水热合成法以不同 pH 值的先驱体溶液, 成功制备了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 双掺杂 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末, 然后将适量合成的稀土发光粉掺入 TiO_2 纳米浆料中, 采用刮涂法成膜制备光阳极, 并将其组装成染料敏化太阳能电池。研究表明, 稀土发光粉的加入拓宽了光谱吸收范围, 在其掺杂量达到 3% 时, 电池的短路电流密度 J_{sc} 提高到 $17.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最终获得了 8.3% 的光电转换效率。

关键词 上转换发光材料 稀土 染料敏化太阳能电池 光阳极 光电转换效率

中图分类号: TM914 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2018.05.003

The Preparation of an Upconversion Luminescent Material $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and Its Application in Dye-sensitized Solar Cells

WU Yadan^{1,2}, HU Zhen^{1,2}, ZHAO Li^{1,2}, WANG Shimin^{1,2},
DONG Binghai^{1,2}, WANG Erjing^{1,2}, GUO Haiyong^{1,2}

(1 Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Wuhan 430062; 2 Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract It is universally known that N719 dye can only absorb visible light, which has always been a limitation for its application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). In this study, a rare-earth upconversion luminescent material was introduced to broaden the absorption spectrum of N719 sensitized TiO_2 photoanodes, enhance light harvesting efficiency, and further improve the performance of DSSCs devices. Firstly, the upconversion luminescent material of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped $\text{La}(\text{OH})_3$ had been successfully synthesized via the simple hydrothermal method by controlling the pH values of precursor solution. Then, different contents of these $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped $\text{La}(\text{OH})_3$ powders were further mixed with P25 for the preparations of TiO_2 paste. Finally, the TiO_2 photoanodes with different contents of the upconversion luminescent materials were made by doctor-blade method for further application in DSSCs. As a result, through the introduction of upconversion luminescent materials, the scope of spectral absorption was broadened, and when the doping amount was up to 3%, the highest power conversion efficiency of DSSCs reached 8.3% with the maximum short-circuit current density of $17.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words upconversion luminescent material, rare-earth, dye-sensitized solar cell, photoanode, photoelectric conversion efficiency

0 引言

太阳能电池是最主要的利用太阳能的器件之一。自从 1991 年 Grätzel^[1] 团队引入了染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 以来, 包括染料敏化太阳能电池、量子点敏化太阳能电池、钙钛矿太阳能电池在内的染料电池以其简单的制备工艺、较低的生产成本而备受关注。染料敏化太阳能电池由光阳极、电

解质和对电极组成, 制备具有高光电转换效率的光阳极材料是染料敏化太阳能电池研究的前沿和热点之一。随着研究者们不断深入的研究, 第三代太阳能电池——染料敏化太阳能电池的效率已经超过了 14%^[2], 但距理论值还有一定的差距。据报道, 当太阳光的光强达到最大值时, 辐射到地面的可见光和近红外光分别占 44% 和 40%, 而染料分子的吸收光谱范围较窄, 常用的染料如 N3、N719、Z907 等的最大吸收

基金项目: 国家自然科学基金(51572072; 21402045); 湖北省自然科学基金重点项目(2015CFA118); 湖北省教育厅科学技术研究计划重点项目(D20141006); 武汉市科技计划项目(2013010602010209)

吴亚丹: 女, 1990 年生, 硕士研究生, 研究方向为光电功能材料 E-mail: 1576899936@qq.com 胡圳: 共同第一作者, 男, 1994 年生, 硕士研究生, 研究方向为光电功能材料 E-mail: 1750588799@qq.com 赵丽: 通信作者, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 研究方向为功能材料 E-mail: zhaoli7376@163.com

波长都不超过 600 nm。即使是最高效率的染料敏化太阳能电池,其最大吸收波长只有 700 nm,并没有进入红外区域。因此,研究者们尝试了很多有效利用近红外光的方法来提高染料敏化太阳能电池的效率,各种各样的新型染料及具有较宽范围的吸收光谱和较高摩尔消光系数的协同敏化剂都已被用于染料敏化太阳能电池以拓宽其光吸收范围^[3-5]。然而,较低电子注入率、严重的电荷复合和染料缔合仍然是染料敏化太阳能电池中难以解决的问题。因此,通过改善光阳极材料来提高光吸收成为重要的举措。虽然采用较大比表面积的光阳极或引入散射层都可以增强光的捕获能力^[6-9],但是染料的吸收光谱和太阳能的辐射光谱之间的不匹配仍是未解决的难题。目前最具创新性的方法就是在电池内部引入光子能量上转换^[10]。利用稀土发光粉的上转换作用将不能被电池利用的近红外光转换为可以被电池利用的可见光,进而被太阳能电池中的感光物质直接吸收,起到提高光电转换效率的目的。Chander 等^[11]通过热分解法成功制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{NaYF}_4$ 核壳结构的纳米粒子,与 TiO_2 纳米粒子进行掺杂并组装成染料敏化太阳能电池,用 N749 染料进行敏化获得了 12.5% 的光电转换效率,用 N719 染料进行敏化获得了 5.5% 的光电转换效率。Du 等^[12]合成了具有上转换发光作用的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉纳米片,有效利用了近红外光,最终获得了 6.68% 的光电转换效率。Yu 等^[13]设计了一种新型上转换 $\text{YbF}_3\text{-Ho}/\text{TiO}_2$ (UC/ TiO_2) 纳米异质结构,并将其作为一种高效的光电极材料应用于染料敏化太阳能电池以改善器件的性能。与原始器件相比,其光电流提高了 19%,光电转换效率提高了 23%,最终获得了 8% 的光电转换效率,为进一步研究和制备高性能的光阳极材料提供了理论基础。Meng 等^[14]制备了一种具有三维星型形貌的上转换复合材料 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Au}@ \text{TiO}_2$ (SYE/A@T),并与亚微米级的 TiO_2 进行掺杂,用作染料敏化太阳能电池的多功能散射层。在 Au 纳米粒子的辅助等离子体效应增强 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ 的上转换发光作用的同时, TiO_2 涂层又可以提高电子在(SYE/A@T)内部的传输。因此,SYE/A@T 一方面将光谱吸收范围拓宽至近红外,另一方面又提高了光散射能力,最终获得了 8.62% 的光电转换效率,与未引入 SYE/A@T 结构的电池相比,效率提高了 27.6%。虽然上述上转换发光材料的引入拓宽了光谱吸收范围,在一定程度上提高了染料敏化太阳能电池的效率,但是从成效来看,光的有效利用率不高,加之稀土发光粉的制备成本较高、物理性能较差,与多样化的实际应用需求和大规模产业化的应用要求还存在较大差距。

鉴于以上现状,本课题组开展了实验设计,在稀土发光材料的基质和激活剂的选择方面做了较大调整。基质一般是由稀土或者碱土金属化合物组成。稀土家族由 17 种元素组成,其中包括 15 种镧系元素(从 La 到 Lu)及 Y 和 Sc 元素。三价镧系元素离子具有 $4f^n 5s^2 5p^6$ 电子结构和 14 个可用的电子轨道($0 < n < 14$),提供 14 种可能的电子配对。电子间的量子相互作用赋予了镧系元素丰富的能级,使其覆盖近红外、紫外和可见光谱范围^[15]。为此,本工作选用了声子能量低、透光范围广、对稀土离子溶解性较好的 LaF_3 作为基质, Er^{3+} 作为激活剂,并加入敏化剂 Yb^{3+} ,由于 Yb^{3+} 较大的吸收

截面以及从 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 能量的有效传递,能显著提高材料的上转换发光效率。本工作在前人水热合成法的基础上进行改良,合成了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 上转换发光材料^[16],并将其引入到染料敏化太阳能电池的光阳极,最终获得了 8.3% 的光电转换效率,与未掺杂稀土发光材料的电池相比,其效率提高了 53.7%,取得了巨大进步。

1 实验

1.1 上转换发光材料应用于染料敏化太阳能电池的基本原理

典型的内部集成上转换纳米材料的电池结构及原理如图 1 所示。电池内部的 TiO_2 分为两层,底层是 TiO_2 致密层,上层是 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Yb}/\text{Er}-\text{TiO}_2$ 复合发光层,两层 TiO_2 均被染料所敏化。当太阳光照射到电池上时,可见光部分可以直接被染料分子所吸收并产生光子,近红外光则会被上转换发光材料所吸收,吸收了近红外特定波长的光子后,上转换发光材料会发射可见光,可见光再被染料吸收用于产生光子。本设计基于稀土发光材料的尺寸、形貌将所制备的稀土发光粉按照最优比例与 TiO_2 进行掺杂,从而最大限度地拓宽吸收光谱来增加光吸收,最终实现光电转换效率的最大化。

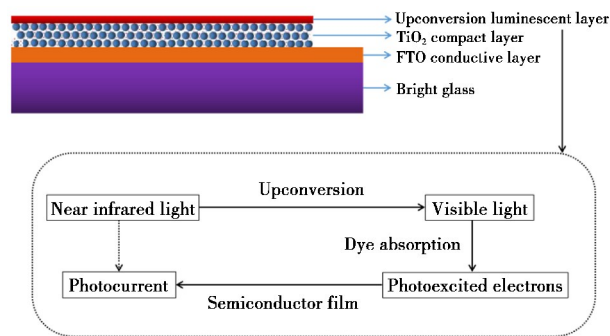


图 1 上转换发光材料应用于染料敏化太阳能电池的内部结构及原理示意图

Fig.1 The internal structure and schematic diagram of upconversion luminescent material used in dye-sensitized solar cells

1.2 试剂与仪器

试剂:硝酸镧六水合物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99%,阿拉丁试剂上海有限公司);硝酸铒五水化合物 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99.9%,阿拉丁试剂上海有限公司);硝酸镱五水化合物 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99.9%,阿拉丁试剂上海有限公司);氟化钠 NaF (含量不低于 98.0%,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠 NaOH (含量不低于 96.0%,国药集团化学试剂有限公司);硝酸 HNO_3 (含量 65%~68%,烟台市双双化工有限公司);乙基纤维素 M70 (粘度 50 g/L,国药集团化学试剂有限公司);松节油透醇 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (密度 0.931~0.935 g/L,国药集团化学试剂有限公司);P25 TiO_2 (德国德固赛公司生产,武汉晶格太阳能科技有限公司分装)。仪器:透射电子显微镜 (TEM),型号为 JEM-2100F,日本 JEOL 公司生产,测试时加速电压为 200 kV;扫描电子显微镜 (SEM),型号为 ISM-5610LV,日本 JEOL 公司生产,加速电

压为 20 kV; X 射线衍射仪(XRD)为日本生产的 D/max IIIa 型全自动 X 射线衍射仪; 紫外可见光谱仪(UV-Vis), 型号为 UV-3600, 日本岛津公司生产; 电化学工作站(IM6), 德国生产; 太阳光模拟器, 型号为 91192-1000, 美国 NEWPORT 公司生产; 稳态瞬态荧光光谱仪(FLSP920), 英国爱丁堡仪器公司生产。

1.3 上转换发光材料的制备

本实验的操作方法是在 Gao 等^[16]水热合成纳米片的基础上改进而来。首先在 20 mL 去离子水中加入 1.5 mL 含总溶质物质的量为 0.3 mmol 的溶液($n(\text{La}(\text{NO}_3)_3):n(\text{Yb}(\text{NO}_3)_3):n(\text{Er}(\text{NO}_3)_3)=80:18:2$), 搅拌 15 min。然后在上述溶液中加入 1.2 mL NaF 溶液(浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 剧烈搅拌 30 min 后, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液和 HNO_3 溶液来调节混合溶液的 pH 值。再将其转移至 100 mL 的聚四氟乙烯的反应釜中, 180°C 下水热反应 24 h, 待溶液冷却至室温, 除去上清液后用去离子水和乙醇分别洗涤三次并进行离心, 80°C 下干燥 24 h。最后在 550°C 下退火 2 h, 即得到白色粉末状的产物。

1.4 光阳极的制备

选择了 pH=14 条件下所制备的稀土发光材料作为掺杂对象, 并将其分别按照 0.5%、1%、2%、3%、4%、5% 的质量比与 P25 充分混合, 控制混合物总量为 3 g。将其与 16.5 g 乙基纤维素的乙醇溶液、10 g 松节油透醇、50 mL 无水乙醇超声混合后, 在磁力搅拌器上搅拌制成浆料。将 3 g P25 加入与上述相同量的乙基纤维素的乙醇溶液、松节油透醇、无水乙醇中, 制成浆料作为对照。将旋涂过致密层的导电玻璃(FTO)用胶带固定在桌面上, 贴三层胶带, 采用刮涂法将掺杂稀土发光粉的浆料和 P25 浆料均匀刮涂在玻璃的表面并控制膜厚一致, 其原因是膜厚能影响染料的吸附量进而影响光电流密度^[17]。然后将所有样品放在马弗炉内进行烧结, 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 450°C , 退火 30 min, 再于 500°C 退火 30 min, 待自然冷却后即得到纳米薄膜电极。将薄膜电极放入干燥箱中 80°C 真空干燥 30 min 后取出, 浸入 0.5 mmol/L 的 N719 染料中, 避光静置 24 h 即得到光阳极。

1.5 染料敏化太阳能电池的组装

将浸泡染料后的薄膜电极取出, 用乙醇淋洗除去薄膜表面残留的染料粉末, 吹干后刮出 $0.6 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$ 的方形区域, 并用胶带将光阳极的三面粘住, 之后将铂电极覆盖在光阳极的表面, 留出光阳极未被粘住的一面。将挡板(孔面积 $0.4 \text{ cm} \times 0.4 \text{ cm}$)放置在光阳极的背面, 并用小夹子将三者固定, 形成一种敞开式电池。在光阳极膜和铂电极接触面间注入电解质, 电解质采用乙腈作溶剂, 以 0.3 mol/L 的 LiI 、0.05 mol/L 的 I_2 、0.6 mol/L 的 1-丙基-3-甲基碘化咪唑盐以及 0.5 mol/L 的 4-叔丁基吡啶为溶质的液态电解质。完成以上操作即组装得到染料敏化太阳能电池。

1.6 染料敏化太阳能电池光电性能测试

染料敏化太阳能电池光电性能参数通常包括短路电流密度(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)以及光电转换效率(η)。通过光电流密度-光电压特性曲线(J - V 曲线), 可以准确读出染料敏化太阳能电池的开路电压和短路电流密度,

利用公式计算出其填充因子和光电转换效率。其中, $FF = P_{\text{max}}/(J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}})$, P_{max} 为电池最大输出功率, $\eta(\%) = (J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times FF) \times 100/P_{\text{in}}$, P_{in} 为入射光强度。

本实验采用电化学工作站(IM6)对染料敏化太阳能电池进行表征, 光源采用美国 NEWPORT 公司生产的 91192-1000 型的太阳光模拟器, 其入射光强为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 薄膜电极的有效光照面积为 0.16 cm^2 。

2 结果和讨论

在不同 pH 值条件下制得的样品的 XRD 谱如图 2 所示。值得指出的是, 在 pH 值小于 14 时, 随着溶液 pH 值的上升, 在 pH 值从 2 到 4 的过程中, 物质的峰明显拓宽, 峰强略微减弱, 表明形成的晶体尺寸逐渐减小, 生成的产物均为 LaF_3 (JCPDS No.32-0483), 无新物质生成。而当 pH 值为 14 时, 可以清楚地辨别出生成的产物为六方晶相的 $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS No.36-1481)。

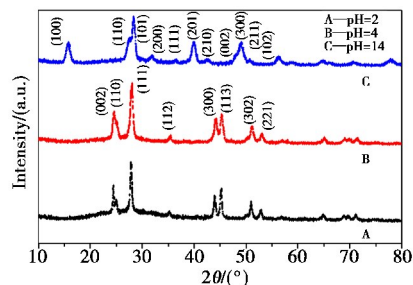


图2 $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (18%/2%) 和 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (18%/2%) 在不同 pH 值条件下的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (18%/2%) and $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (18%/2%) at different pH values

透射电子显微镜下所呈现的不同 pH 值条件下制备的样品形貌如图 3 所示, 各种样品的尺寸均在 50 nm 以下。图 3(a)和(b)分别为在 pH=2 和 pH=4 的条件下所形成的近似立方体形结构和颗粒状结构的 LaF_3 。此现象表明, 在较低的 pH 值下, LaF_3 纳米粒子形成无规则结构。图 3(c)为在 pH=14 的强碱性溶液环境中形成的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒状的微细杆。图 3(d)为(c)样品的电子衍射图案, 它由明亮的同心环组成, 表明该样品是结晶性较好的多晶物质。获得不同形貌的产物通常是许多反应条件共同作用的结果, 如水热反应温度、反应时间、pH 值等, 本实验过程主要探究的是以 pH 值为变量, 不同形貌产物的形成机制。 LaF_3 纳米颗粒和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米棒的形成机制是: 当采用不同碱度的溶液调节母液至不同的 pH 值时, OH^- 配体就会捕获或者释放母液中的 La^{3+} , 形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 LaF_3 核心, 从而改变晶面生长过程中母液的离子迁移速率、溶解度和电荷密度, 进而影响晶体表面的形貌。在较低的 pH 值下, 最初的 LaF_3 单体无择优取向, 聚集成粒子, 导致水热反应过程中形成无规则形貌的 LaF_3 。随着 pH 值的升高, 将形成单核和多核的 $\text{La}(\text{OH})_3$, 然而此时的物相是不稳定的, 随着反应过程中温度的升高, 系统的能量增大, 达到一定程度时便能克服能量势垒, $\text{La}(\text{OH})_3$ 固体就通过溶解-重结晶过程发生溶解, 形成热力学稳定的 LaF_3 。但当母液的 pH 值调至 14 时, 较高的 pH 值

意味着较高的 OH^- 浓度和溶液中较高的化学势,较高的化学势更有利于纳米线的生长。高的 OH^- 浓度导致高的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 单体浓度,从而降低了离子运动的速率。随着水热反应的进行, $\text{La}(\text{OH})_3$ 单体的溶解受到了沉淀平衡常数 K_{sp} 的限制,逐渐形成了纳米棒状 $\text{La}(\text{OH})_3$,这与 Wang 等^[18] 所报道的结果类似。

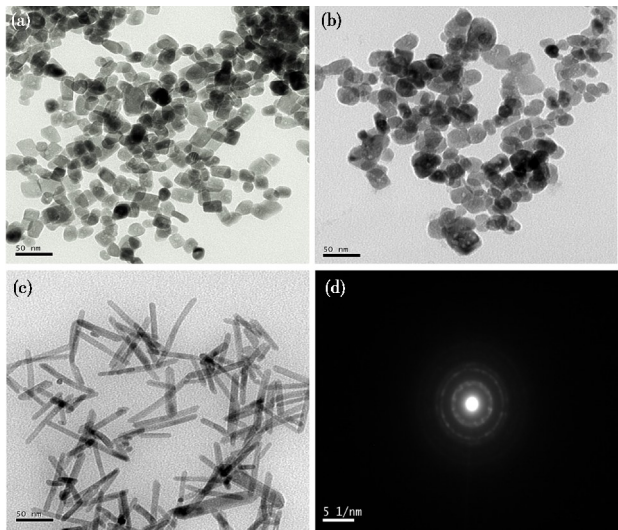


图 3 (a—c)透射电子显微镜下不同 pH 值条件形成的产物的形貌图,(d)(c)样品的电子衍射图案
Fig.3 (a—c)TEM images of products prepared at different pH values of solutions and (d) electron diffraction pattern of sample showed in (c)

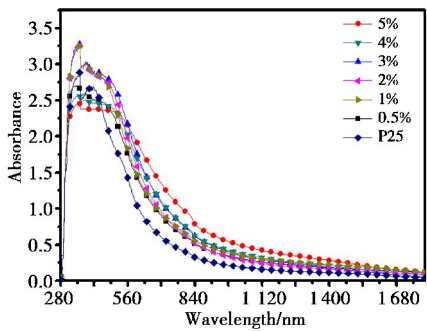


图 4 含有不同掺杂量的稀土发光粉的光阳极材料的紫外可见吸收光谱
Fig.4 UV-Vis of the photoanode at different doping amounts of rare earth luminescent power

为了研究不同形貌上转换发光粉的发光性能,进行了一系列的探究实验,基于发光粉的尺寸、形貌和性能,最终选定了在 pH 值为 14 的条件下所制得的 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 棒状稀土发光粉,并研究其掺杂量对电池器件性能的影响。实验表明,相同的膜厚(约 22 μm)下,随着稀土发光粉 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂量的增加,在 280~1 800 nm 的波长范围内,各薄膜电极的吸光度与 P25 薄膜电极相比都有一定程度的增加。由此可以证明所合成的 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 上转换发光粉对近红外波段范围内的光具有较强的吸收能力。然而,薄膜的吸收强度增幅不大,可能的原因是 P25 粉末和 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发光粉均具有较小的尺寸,对光

的散射几乎可以忽略,这势必降低光的捕获能力。因此,可以通过引入光散射层来弥补此薄膜电极光散射能力不足的缺陷。

图 5(a)为在 980 nm 光激发下 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米棒的上转换发射光谱;图 5(b)为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级图。可以清楚地看到上转换发射光谱有三个明显的谱带,它由两部分组成,一部分包括强烈的绿光发射谱带,其波段位于 510~542 nm 和 542~570 nm,另一部分为红光发射谱带,其波段位于 625~670 nm,它们的形成分别对应于 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁^[19-23]。值得注意的是,这些发射波段都位于 N719 染料的吸收波长范围内($\lambda=300\sim800\text{ nm}$)。因此, $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米棒的上转换发光材料的引入将近红外波长范围的光转变为绿光和红光发射,增强了光吸收,进而增强了以 N719 染料进行敏化的光阳极组成器件的光电流,从而提高了染料敏化太阳能电池的性能。

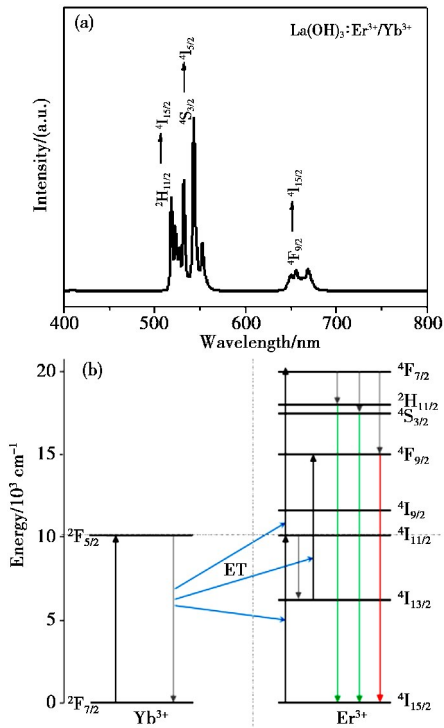


图 5 (a) $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米棒的上转换发射光谱(980 nm 的光激发下),(b) Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级图
Fig.5 (a) UC emission spectrum of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{La}(\text{OH})_3$ nanorod under 980 nm, (b) energy level diagram of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

由图 5(b) Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的能级示意图可知,在 980 nm 光的激发下, Yb^{3+} 比 Er^{3+} 有更大的吸收截面, Yb^{3+} 首先受到激发从基态跃迁到激发态,之后在没有能量维持的状态下,又从激发态回到基态。这期间释放出的能量就转移到了邻近的 Er^{3+} 上,导致在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的电子数目增多,于是便发生了多声子弛豫过程,部分 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级衰变为 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级。与此同时, Yb^{3+} 吸收二次光子能量,再一次将能量转移给邻近的 Er^{3+} , $^4\text{F}_{9/2}$ 和 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的粒子数增加,随后通过无辐射过程弛豫到 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,最后这些电子弛豫到基态

的⁴I_{15/2}能级。因此可以观察到较强的绿光和红光发射谱带。

图 6 和表 1、表 2 分别是不同掺杂量的上转换发光材料制备成光阳极后所组装的染料敏化太阳电池的 *J*-*V* 曲线、莫特-肖特基曲线、Nyquist 图、Bode 图和它们所对应的光电性能参数、电子传输参数。由图 6(a)结合表 1 中的数据可知,在稀土发光粉的掺杂量为 3% 时,电池表现出最佳的光电性能,此时的短路电流密度为 17.72 mA·cm⁻²,光电转换效率达到 8.3%。随着掺杂量的增加,电池的开路电压不断增大,在掺杂量为 5% 时,开路电压达到 0.741 V。据报道,电解质还原电势之间的电势差和电极的费米能级是影响开路电压的主要方面^[24]。而此次实验采用的是同一电解质,因此,开路电压的变化与费米能级的高低息息相关。于是,对不同掺杂量的电极进行了莫特-肖特基曲线表征,如图 6(b)所示,各曲线的斜率均为正值,截距为负值,证明此电极半导体类型均为 n 型半导体。由各曲线的截距可以得出电极平带电势的大小,纯 P25 电极的平带电势为 -0.47 V,随着 La(OH)₃:Yb³⁺/Er³⁺ 发光粉掺杂含量的增加,电极的平带电势负向移动。当其掺杂量分别为 1%、2%、3%、4%、5% 时,对应的平带电势的数值分别为 -0.5 V、-0.52 V、-0.53 V、-0.56 V、-0.57 V。平带电势的负向移动提高了电极的费米能级,从而提高了开路电压。而短路电流密度先增大后减小,同样地,电池的光电转换效率也与短路电流密度呈相同的变化规律。染料敏化太阳能电池对光的利用率及其内部存在的暗反应是影响光电转换效率的重要因素^[25]。在掺杂量不大于 3% 时,随着 La(OH)₃:Yb³⁺/Er³⁺ (18%/2%) 的加入,增大了染料敏化太阳能电池对近红外光的利用率,增加了光生电子的数目,进而增大了电池的饱和电流密度。同时稀土发光粉的加入改变了 TiO₂ 的能级,使电子在 TiO₂ 和 N719 界面之间

表 1 图 6 所示电池的光电性能参数

Table 1 Photoelectric performance parameters of the battery in Fig.6

Sample	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$\eta/\%$	FF
P25	11.6	0.690	5.4	0.67
1%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	15.7	0.718	6.8	0.60
2%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	15.4	0.726	7.1	0.64
3%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	17.72	0.737	8.3	0.64
4%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	12.77	0.741	5.6	0.59
5%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	12.74	0.741	5.26	0.55

表 2 图 6 所示电池的电子传输相关参数

Table 2 The related parameters of electronic transmission of the battery in Fig.6

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	R_w/Ω	τ_c/ms
P25	26.11	10.07	22.65	21.3
1%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	25.85	1.56	18.97	26.5
2%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	25.48	2.376	20.67	31.8
3%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	25.56	1.30	21.74	44.2
4%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	26.76	2.112	40.77	44.8
5%La(OH) ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	25.01	4.672	58.42	15.9

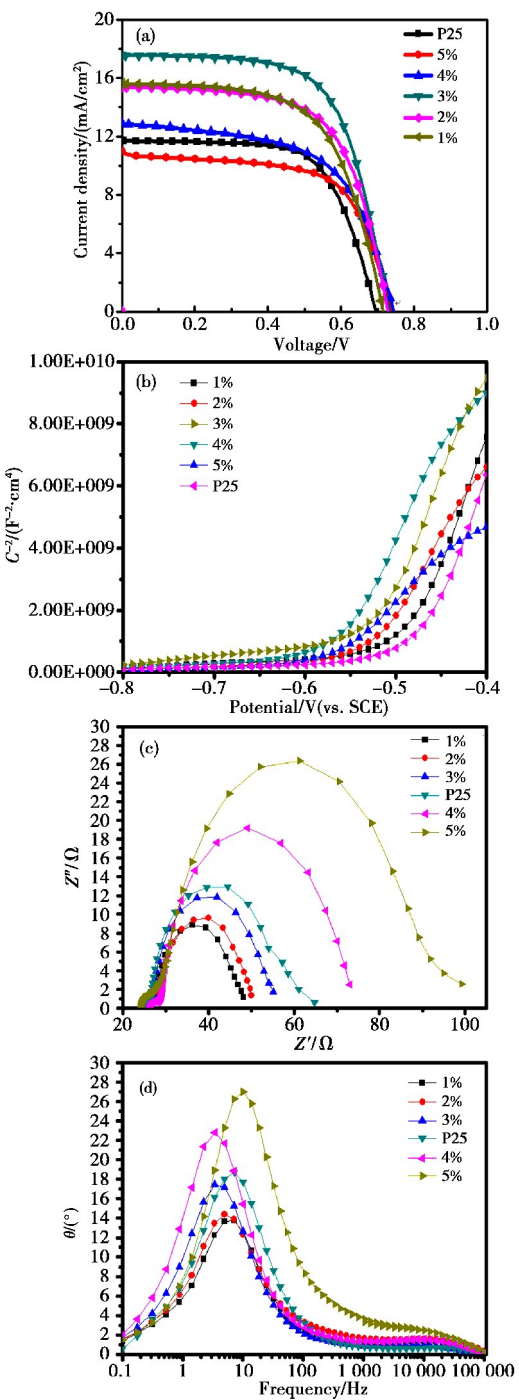


图 6 (a)不同掺杂量的稀土发光粉的光阳极材料的 *J*-*V* 曲线;(b)(a)体系电极的莫特-肖特基曲线;(c)(a)体系对应电极电池的阻抗谱测试图及(d)对应的 Bode 图
Fig.6 (a) *J*-*V* curves of the photoanode at different doping amounts of rare earth luminescent power; (b)Mott-Schottky plots corresponding to the system of (a); (c)EIS spectra of cell corresponding to figure (a) and (d) Bode-phase plots of the EIS spectra

的传输速率增大,促使光电流进一步提高,加之 TiO₂ 和发光粉之间形成的异质结构抑制了空穴与光生电子的复合,使得光电流提高。但当稀土发光粉的掺量过多时,会造成发光粉的团聚,对电荷的有效分离产生负面影响,从而减小了短路电流密度。同时,此过程中产生了一定量的晶格缺陷,减少

了空穴和光生电子的数目,因此饱和电流密度降低。当然电荷复合时的界面损失也会影响光电流,这一原因将在下文进行讨论。

图 6(c)所示的阻抗谱图含有两个明显的半圆区域,从左到右的半圆弧依次表示高频区和中频区阻抗,并未出现文献中曾报道的低频区半圆弧。可能的原因是:此测试过程中所采用的液体电解质中离子的迁移阻力较小,不足以形成化学界面^[26]。这两个半圆弧与电化学反应密切相关,分别代表了电解质与对电极、 TiO_2 薄膜/N719 染料/电解质之间的电荷转移特性。由于本实验测试中电解质和对电极都是固定的,电荷在光阳极中的传输性能的优劣主要取决于中频区半圆弧的直径大小。结合各组光电性能参数(表 1)和 EIS 模拟分析数据(表 2)来看,适量的稀土元素掺杂有助于电池的光电转化效率的提升。该提升作用一方面来自于稀土元素通过拓宽光谱响应范围来提高光捕获效率,最终提高短路电流密度;另一方面适量的稀土元素的掺杂减小了电池器件的电阻,提高了光电转换效率。从 EIS 图谱以及拟合的数据可以看出,各实验的串联电阻 R_s 在考虑实验误差允许的范围内,基本为 25Ω 左右,相差不大。对于电荷转移电阻 R_{ct} 而言,相对于纯 P25 电极, R_{ct} 值均有不同程度的下降,在掺杂量为 3% 时达到最小值。而电荷传输电阻 R_w 则随着掺杂量的增大持续增大,在掺杂量不大于 3% 时,掺杂稀土发光粉电极的 R_w 值与 P25 电极相比都较小,同时电子寿命也比 P25 电极的长,在掺杂量大于 3% 时,前者 R_w 值明显高于后者,电子寿命在掺杂量为 5% 时陡然下降。综合考虑,在掺杂量不大于 3% 时,相比于 P25 电极而言,较低的电荷转移电阻和电荷传输电阻更有利于提高器件的光电转换效率,同时较长的电子寿命意味着电子-空穴对较慢的复合速率;而在掺杂量大于 3% 时,由于稀土发光粉自身的绝缘性,加上团聚效应,将会导致光生电荷的迁移距离增大,严重阻碍了电荷的有效分离,同时较高的 R_w 提高了氧化染料分子和 I_3^- 捕获从 TiO_2 导带所注入电子的能力,此时光捕获效率的促进作用相较于电荷复合的抑制作用占据了上风,因此光电流密度开始严重下降。

3 结论

采用水热合成法成功地制备出 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米棒状的稀土发光粉,并将 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 稀土发光粉作为上转换材料与 P25 进行掺杂制备成光阳极材料,并进一步组装成器件。上转换发光粉的发射光谱证明上转换发光粉的引入,将近红外波段范围的光转变成绿光和红光进行发射,而这些发射波段恰好位于 N719 染料的吸收光谱范围内,从而拓宽了光谱吸收范围,增强了光捕获率。在稀土发光粉的掺杂量为 3% 时,短路电流密度提升至 $17.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,获得了 8.3% 的光电转换效率,比纯 P25 制备的电池效率提升了 53.7%,取得了较大进展。此实验原料经济,方法简单,成效显著,过程可重复性强。该方法的成功实践为高效光阳极的研究和应用提供了依据,进一步提高了染料敏化太阳能电池的总效率。

参考文献

1 O'regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based

on dye-sensitized[J].Nature,1991,353(6346):737.

- 2 Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, et al. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes[J].Chemical Communications, 2015, 51(88): 15894.
- 3 Reynal A, Fornali A, Martinez-ferrero E, et al. Interfacial charge recombination between e^- - TiO_2 and the I^-/I_3^- electrolyte in ruthenium heteroleptic complexes: Dye molecular structure-open circuit voltage relationship[J].Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(130):13558.
- 4 Xie Y S, Tang Y Y, Wu W J, et al. Porphyrin cosensitization for a photovoltaic efficiency of 11.5%: A record for non-ruthenium solar cells based on iodine electrolyte[J].Journal of the American Chemical Society, 2015, 137:14055.
- 5 Wang Z S, Cui Y, Dan-oh Y, et al. Molecular design of coumarin dyes for stable and efficient organic dye-sensitized solar cells[J].The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(43):17011.
- 6 Park Y, Lee J W, Ha S J, et al. 1D nanorod-planted 3D inverse opal structures for use in dye-sensitized solar cells[J].Nanoscale, 2014, 6(6):3105.
- 7 Wu W Q, Xu Y F, Rao H S, et al. Constructing 3D branched nanowire coated macroporous metal oxide electrodes with homogeneous or heterogeneous compositions for efficient solar cells[J].Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(19):4816.
- 8 Li Z Q, Que Y P, Mo L E, et al. One-pot synthesis of mesoporous TiO_2 micropheres and its application for high-efficiency dye-sensitized solar cells[J].ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(20):10928.
- 9 Ma Li, Zhao Li, Wang Shimin, et al. Preparation of TiO_2 hollow spheres with hierarchical micro/nano architectures and its application in dye sensitized solar cells[J].Scientia Sinica Chimica, 2012, 42(7): 1022(in Chinese).
- 马黎, 赵丽, 王世敏, 等. 分级微纳结构 TiO_2 空心球的制备及其在 DSSC 中的应用[J].中国科学:化学, 2012, 42(7):1022.
- 10 Huang X Y, Han S Y, Huang W, et al. Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters[J].Chemical Society Reviews, 2013, 42(1):173.
- 11 Chander N, Khan A F, Komarala V K, et al. Enhancement of dye sensitized solar cell efficiency via incorporation of upconverting phosphor nanoparticles as spectral converters[J].Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015, 84(1):79.
- 12 Du P, Lim J H, Leem J W, et al. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by efficient near-infrared sunlight harvesting using upconverting $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor nanoparticles[J].Nanoscale Research Letters, 2015, 10(1):1.
- 13 Yu J, Yang Y L, Fan R Q, et al. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a new photoelectrode material: Upconversion YbF_3 -Ho/ TiO_2 nanoheterostructures[J].Nanoscale, 2016, 8(7):4173.
- 14 Meng F L, Luo Y, Zhou Y L, et al. Integrated plasmonic and upconversion starlike $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}/\text{Au}@ \text{TiO}_2$ composite for enhanced photon harvesting in dye-sensitized solar cells[J].Journal of Power Sources, 2016, 316:207.
- 15 Shang Y F, Hao S W, Yang C H, et al. Enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials[J].Nanomaterials-Basel, 2015, 5(4):1782.

- 16 Gao D L, Tian D P, Chong B, et al. Rare-earth doped LaF₃ hollow hexagonal nanoplates: Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(30):7106.
- 17 Li Z Q, Ding Y, Mo L E, et al. Fine tuning of nanocrystal and pore sizes of TiO₂ submicrospheres toward high performance dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(40):22277.
- 18 Wang X, Li Y D. Synthesis and characterization of lanthanide hydroxide single-crystal nanowires[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(24):4790.
- 19 Yu J, Yang Y L, Fan R Q, et al. Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped TiO_{2-x}F_x up-conversion luminescence powder as a light scattering layer with enhanced performance in dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 243:436.
- 20 Luoshan M D, Bai L H, Bu C H, et al. Surface plasmon resonance enhanced multi-shell-modified upconversion NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@SiO₂@Au@TiO₂ crystallites for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307:468.
- 21 Perrella R V, Schiavon M A, Pecoraro E, et al. Broadened band c-telecom and intense upconversion emission of Er³⁺/Yb³⁺, co-doped CaYAlO₄, luminescent material obtained by an easy route[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 178:226.
- 22 Du P, Luo L H, Yue Q Y, et al. The simultaneous realization of high- and low-temperature thermometry in Er³⁺/Yb³⁺-codoped Y₂O₃ nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2015, 143:209.
- 23 Chen X, Xu W, Song H W, et al. Highly efficient LiYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ upconversion single-crystal under solar cell spectrum excitation and photovoltaic application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(14):9071.
- 24 Grätzel M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(11):1788.
- 25 Lan Zhang, Wu Wanxia, Que Lanfang, et al. High-efficiency dye-sensitized solar cells based on single crystal TiO₂ nanoparticle photoanodes[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2016, 46(4):382(in Chinese). 兰章,吴晚霞,阙兰芳,等.基于单晶 TiO₂纳米颗粒光阳极的高效染料敏化太阳能电池[J]. *中国科学:化学*, 2016, 46(2):382.
- 26 Zhao Y, Sheng X, Zhai J, et al. TiO₂ porous electrodes with hierarchical branched inner channels for charge transport in viscous electrolytes[J]. *ChemPhysChem*, 2007, 8(6):856.

(责任编辑 汪禹汛)

(上接第 695 页)

- 63 Sebastiani M, Di Gaspare L, Capellini G, et al. Low-energy yield spectroscopy as a novel technique for determining band offsets: Application to the c-Si(100)/a-Si:H heterostructure[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75(18):3352.
- 64 Wang T H, Page M R, Iwaniczko E, et al. Toward better understanding and improved performance of silicon heterojunction solar cells[C]//Proc. 14th Workshop Crystalline Silicon Solar Cells Modules, Colorado, 2004.
- 65 Korte L. Electronic properties of ultrathin a-Si:H layers and the a-Si:H/c-Si interface[M]//Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells, Springer, 2012:161.
- 66 Van de Walle C G, Yang L H. Band discontinuities at heterojunctions between crystalline and amorphous silicon[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1995, 13(4):1635.
- 67 Korte L, Schmidt M. Doping type and thickness dependence of band offsets at the amorphous/crystalline silicon heterojunction[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(6):63714.
- 68 Froitzheim A. Hetero-Solarzellen aus amorphem und kristallinem Silizium[D]. Germany: Universitätsbibliothek Marburg, 2003.
- 69 Datta A, Rahmouni M, Nath M, et al. Insights gained from computer modeling of heterojunction with intrinsic thin layer "HIT" solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(9):1457.
- 70 Kanevce A, Metzger W K. The role of amorphous silicon and tunneling in heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(9):94507.
- 71 Kim Y, Kim S, Kim Y, et al. A study on the selective hole carrier extraction layer for application of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell[J]. *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 2017, 30(3):192.
- 72 Coletti G, Wu Y, Janssen G, et al. 20.3% MWT Silicon heterojunction solar cell—A novel heterojunction integrated concept embedding low ag consumption and high module efficiency[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2015, 5(1):55.
- 73 Geissbühler J, Werner J, Martin De Nicolas S, et al. 22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(8):81601.
- 74 Deng Q, Li Y, Shen Y, et al. Numerical simulation on n-MoS₂/p-Si heterojunction solar cells[J]. *Modern Physics Letters B*, 2017, 31(7):1750079.
- 75 Pradhan S K, Xiao B, Pradhan A K. Enhanced photo-response in p-Si/MoS₂ heterojunction-based solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 144:117.

(责任编辑 余波)