

稀土掺杂上转换发光纳米材料 在有机光伏器件中的应用进展

赵 兵^{1,2,3} 黄小萃⁴ 钟 洲² 车明国² 葛亮亮³

(1.苏州大学纺织与服装工程学院,苏州 215000;2.超美斯新材料股份有限公司,苏州 215000;
3.苏州吉晟信纺织有限公司,苏州 215000;4.苏州市职业大学丝绸应用技术研究,苏州 215000)

摘 要 稀土掺杂上转换发光纳米材料(UCNPs)是一种在近红外光激发下发出可见光的纳米材料,将 UCNPs 掺入有机光伏电池中,可以扩大有机光伏电池对太阳光谱的响应范围,提高有机光伏电池的光电转换效率。综述了 UCNPs 在染料敏化太阳能电池、聚合物太阳能电池中的应用进展,展望了该材料未来的研究方向。

关键词 有机光伏电池,稀土掺杂上转换发光纳米材料,近红外光,光电转换效率,光谱响应

Application progress of UCNPs in organic photovoltaic device

Zhao Bing^{1,2,3} Huang Xiaocui⁴ Zhong Zhou² Che Mingguo² Ge Liangliang³

(1.College of Textile and Clothing Engineering,Soochow University,Suzhou 215000;
2.X-FIPER New Material Co.,Ltd.,Suzhou 215000;3.Suzhou Jctex Co.,Ltd.,Suzhou 215000;
4.Institute of Applied Technology of Silk,Suzhou Vocational University,Suzhou 215000)

Abstract The lanthanide-doped upconversion nanoparticles (UCNPs) can convert infrared light into visible light.If UCNPs are applied into organic solar cells, they can expand the spectral response range of sunlight, thus improve the photoelectric conversion efficiency of organic solar cells.The application of UCNPs in dye sensitized solar cells and polymer solar cells were reviewed.Finally,the directions for future research were also proposed.

Key words organic photovoltaic cells, lanthanide-doped upconversion nanoparticles (UCNPs), near-infrared light,photoelectric conversion efficiency,spectral response

目前全球每年消耗的总能量中,绝大部分依然来自不可再生的化石燃料。合理高效地利用取之不尽、用之不竭的太阳能资源对于缓解全球能源危机和可持续发展意义重大。

光伏电池是一种能够将太阳能直接转化为电能的长寿命、清洁、安全的可再生能源装置,是学术界和工业界研究的热点。这从 Web of Science 收录的光伏电池的文献数量可以看出,从 2000 年开始,光伏电池的文献数量快速上升。2000 年发表的光伏电池文献数量只有 1063 篇,2016 年、2017 年发表的光伏电池文献数量接近 17000 篇,是 2000 年的 16 倍。截止到 2018 年 10 月 30 日,发表的光伏电池文献数量已经超过 14000 篇。

近年来,在科研工作者的共同努力下,光伏电池的光电转换效率(PCE)节节攀升,但是依然不能满

足全球日益增长的能源需求,如何进一步提高光伏电池的 PCE 成为光伏电池研究领域亟待攻关的难关。光伏电池的光谱响应区间与太阳光谱不匹配(即光伏电池不能充分利用所有波段的太阳光)严重阻碍了光伏电池 PCE 的进一步提高,因此扩大光伏电池的光谱响应范围,尽量减少入射光的损失是提升光伏电池 PCE 的关键所在。

目前包括上转换、下转移和量子剪裁等在内的众多方法被用来扩大光伏电池的光谱响应范围。其中将稀土掺杂上转换发光纳米材料(UCNPs)引入到光伏电池的方法近年来备受关注^[1]。UCNPs 是一种在近红外光的激发下发出可见光的纳米材料^[2-3]。将 UCNPs 应用到光伏电池中,可以把光伏电池不能吸收的红外光(占太阳光总能量的比例超过 50%)转换为光伏电池可以利用的可见光,从而

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(2018M642313);江苏省博士后科学基金(2018K110C);江苏省双创博士(2018);中国纺织工业联合会科技指导性计划项目(2019035)

作者简介:赵兵(1984-),男,博士后,研究方向为功能纳米材料制备及其应用。

扩大了光伏电池的光谱响应范围,最终提高光伏电池的PCE^[4]。

根据公式 $E_g = 1240/\lambda_{\max}$ (E_g 为禁带宽度, eV; $\lambda_{\max}$ 为最大波长, nm) 可知, 禁带宽度与光伏电池活性材料可以吸收的最大波长成反比。由于有机光伏电池禁带宽度明显大于多晶硅的禁带宽度 (1.12 eV), 因此与无机光伏电池相比, UCNP 对有机光伏电池光谱响应范围的提升效果更加显著。

1 UCNP 在染料敏化太阳能电池中的应用

1.1 内置 UCNP

UCNP 在染料敏化太阳能电池中的应用主要分为内置和外置 2 种^[5]。Demopoulos 课题组^[6]首次将 $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} 掺杂到 TiO_2 阳极中, 染料敏化太阳能电池的 PCE 为 2.66%。Yu 等^[7]采用溶胶-水热法制备了 $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}-\text{F}$ 掺杂 TiO_2 (UC-F- TiO_2) 的近红外上转换纳米材料。在波长 980 nm 的近红外光激发下, UC-F- TiO_2 近红外上转换纳米材料在 543 nm、644 nm、751 nm 处有 3 个发射带, 发出强烈的绿色上转换荧光。将波长 980 nm 的近红外光转换为对染料敏感的可见光, 从而有效缩短了 UC-F- TiO_2 近红外上转换纳米材料与染料敏化剂之间的距离。将 UC-F- TiO_2 近红外上转换纳米材料集成到染料敏化太阳能电池中, 在大气质量 AM 1.5G 光照条件下, 电池的开路电压为 (0.77 ± 0.01) V, 短路电流密度为 (21.00 ± 0.69) mA/cm², PCE 从 7.19% 提高到 9.91%, 增长率高达 37%。

Luoshan 等^[8]首先制备了多层核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}@\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ 纳米六方棱柱。该纳米六方棱柱的平均直径为 483 nm, 高度为 422 nm, SiO_2 厚度为 15 nm, 最外层的 TiO_2 纳米壳层厚度约 20 nm。实验结果表明: 包覆多层壳层和 Au 纳米粒子能显著提高 UCNP 的上转换发光强度, 从而提高染料敏化太阳能电池的短路电流密度和 PCE。结果表明, 染料敏化太阳能电池的短路电流密度为 18.62 mA/cm², PCE 为 7.79%, 分别提高了 38.2% 和 28.1%。

吴亚丹等^[9]针对 N719 染料不能吸收近红外光的问题, 采用水热法合成了 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米棒, 然后以 0.5%、1%、2%、3%、4%、5% 的质量比与 TiO_2 纳米浆料混合。 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米棒的加入拓宽了染料敏化太阳能电池的光谱吸收范围。当 $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米棒掺杂量为 3% (质量分数) 时, 效果最佳。染料敏化太

阳能电池的短路电流密度从 11.6 mA/cm² 提高到 17.72 mA/cm², PCE 从 5.4% 提高到 8.3%, 提升率高达 53.7%。

1.2 外置 UCNP

内置 UCNP 的方法虽然有利于染料敏化太阳能电池的集成化, 但是 UCNP 掺杂到 TiO_2 阳极会影响电子收集。Demopoulos 课题组^[10]采用外置结构的染料敏化太阳能电池, 将 UCNP 放置在染料敏化太阳能电池的外部, 与染料敏化太阳能电池保持相对独立。该课题组使用水热法合成尺寸和厚度分别为 800 nm 和 200 nm 的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ 纳米晶, 然后放置在染料敏化太阳能电池的背面, 染料敏化太阳能电池的光电流密度和 PCE 分别提高了 11.1% 和 10.2%。Ramasamy 等^[11]将 $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}, \text{Fe}$ 和 Ag 纳米粒子层置于染料敏化太阳能电池的外部。由于 Ag 纳米粒子的表面等离子激元和光散射作用, $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}, \text{Fe}$ 纳米晶的上转换发光增强了 3 倍。染料敏化太阳能电池的 PCE 高达 7.04%, PCE 提高 21.3% 以上。

与 UCNP 相反, 下转换发光纳米材料吸收高能光子后, 发射出 2 个或多个低能光子。将 UCNP 与下转换发光纳米材料相结合, 可以同时提高染料敏化太阳能电池对近红外光和紫外光的吸收能力, 进一步减少入射光的损失。Chen 等^[12]合成了一种 UCNP 为核, 下转换发光纳米材料为壳的 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}, 2\%\text{Er}@\text{NaYF}_4:7\%\text{Eu}$ 纳米材料, 将染料敏化太阳能电池的光谱响应范围从可见光区域扩展到近红外和紫外线区域, PCE 从 6.726% 提高到 7.664%, 增长了 13.95%, 后续实验证实了上转换、下转换和光散射效应分别贡献了 4.82%、7.58% 和 1.55% 的增长值。

2 UCNP 在聚合物太阳能电池中的应用

与染料敏化太阳能电池类似, 聚合物太阳能电池同样只能利用部分波段的太阳光。Batentschuk 课题组^[13]首先将商业的 $\text{YF}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ 荧光粉应用在聚-3 己基噻吩 (P3HT): [6, 6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯 (PCBM) 聚合物太阳能电池中, 在光强度 25 mW/cm² 的激光激发下, 光电流达到 16.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

Wang 等^[14]使用粒径 40~150 nm 的 $\text{MoO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ 纳米晶作为阳极缓冲层, PCE 达到 2.12%。Wang 等^[15]将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 掺杂到 P3HT: PC₆₁BM 活性层, 短路电流密度从 8.60 mA/cm² 增加到 9.31 mA/cm², 填充因子从 57.96% 增加到

64.84%, PCE 得到明显提高。

Kong 等^[16]将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶掺杂在 P3HT 母体中,发现 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶与 P3HT 的质量比为 11.7%,采用双层结构的聚合物太阳能电池的短路电流提高 16.6%,PCE 提高 10.7%。程凡^[17]使用水溶性 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶作为 UCNP,发现与未掺杂 UCNP 的聚合物太阳能电池相比,掺杂 70nm 的水溶性 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 聚合物太阳能电池,其短路电流密度提高了 9.9%,PCE 提高了 8.2%。Adikaari 等^[18]将 $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 纳米晶用于聚[9-(1-辛基壬基)-9H-咔唑-2,7-二基]-2,5-噻吩二基-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-2,5-噻吩二基](PCDTBT):PCBM 聚合物太阳能电池,该电池短路电流密度为 $16\mu\text{A}/\text{cm}^2$,上转换外部量子效率达到 0.0052%。该研究成果为提高聚合物太阳能电池的光电性能提供了一条可行的途径。

有别于将 UCNP 直接掺杂到聚合物太阳能电池的活性层材料,Chen 等^[19]首先合成了平均粒径 270nm 的六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ 纳米晶($\text{Yb}:\text{Er}$ 摩尔比为 20:2),然后与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合,制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}/\text{PMMA}$ 上转换荧光薄膜。将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}/\text{PMMA}$ 上转换荧光薄膜用于 P3HT:PCBM 聚合物太阳能电池的背面反射层,在光强度 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 、激发波长为 975nm 的激光器激发下,聚合物太阳能电池 PCE 为 0.1%,短路电流密度为 $450\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

3 结语与展望

由于禁带宽度的限制,有机光伏电池只能吸收部分波段的太阳光。将 UCNP 应用于染料敏化太阳能电池、聚合物太阳能电池中具有易于集成、高效等优势,UCNP 能够有效扩展有机光伏电池的光谱响应特性,拓宽有机光伏电池的光谱响应范围,提高有机光伏电池的开路电压和短路电流,最终获得具有更高 PCE 的有机光伏电池。这对有机光伏电池的发展具有重要意义。但是 UCNP 在有机光伏电池中的应用研究还处于起步阶段,仍然存在一些急需改善的问题:

(1)虽然 UCNP 的加入在一定程度上提高了有机光伏电池的开路电压和短路电流,但是在充分利用上转换发光的同时,应当尽量减少 UCNP 对有机光伏电池光电转化过程的影响。例如 UCNP 会阻挡部分入射光,内置 UCNP 会影响染料敏化

太阳能电池的染料吸附等。

(2)UCNP 发光效率较低的缺陷^[20],影响了有机光伏电池 PCE 的提高。目前提高 UCNP 上转换发光效率的方法主要有调控基质晶格^[21]、离子掺杂^[22]、核壳结构^[23]、光子晶体工程^[24]、等离子体增强^[25]等,如何使用上述方法进一步增强 UCNP 的发光效率值得关注。

(3)如何将上转换、下转移以及量子剪裁等方法结合起来,开发全光谱的有机光伏电池需要进一步探索。总之,UCNP 在有机光伏电池领域的应用存在很大的发展空间,需要深入研究。

参考文献

- [1] Li D, Agren H, Chen G. Near infrared harvesting dye-sensitized solar cells enabled by rare-earth upconversion materials[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(26): 8526-8537.
- [2] 赵兵,祁宁,张克勤. 稀土上转换发光纳米材料的制备与应用[J]. 现代化工, 2017, 37(9): 30-33.
- [3] 赵兵,祁宁,张德锁,等. 适用于生物体系的自驱动纳米技术研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 126-130.
- [4] Yang W, Li X, Chi D, et al. Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis[J]. Nanotechnology, 2014, 25: 48200.
- [5] 姜玲,阙亚萍,丁勇,等. 上/下转换材料在染料敏化太阳能电池中的应用进展[J]. 化学进展, 2016, 28(5): 637-646.
- [6] Shan G, Demopoulos G P. Near-infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells via the insertion of an upconverter- TiO_2 nanocomposite layer[J]. Advanced Materials, 2010, 22(39): 4373.
- [7] Yu J, Yang Y, Fan R, et al. Enhanced near-infrared to visible upconversion nanoparticles of $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ -f-tri-doped TiO_2 and its application in dye-sensitized solar cells with 37% improvement in power conversion efficiency[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(15): 8045-8053.
- [8] Luoshan M, Bai L, Bu C, et al. Surface plasmon resonance enhanced multi-shell-modified upconversion $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}@\text{TiO}_2$ crystallites for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 307: 468-473.
- [9] 吴亚丹,胡朝,赵丽,等. 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[J]. 材料导报, 2018, 32(5): 708-714.
- [10] Shan G, Assaoudi H, Demopoulos G P. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells by utilization of an external, bifunctional layer consisting of uniform $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoplatelets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(9): 3239-3243.
- [11] Ramasamy P, Kim J. Combined plasmonic and upconversion rear reflectors for efficient dye-sensitized solar cells[J]. Chemical Communications, 2014, 50(7): 879-881.

(下转第 22 页)