

上转换发光在染料敏化太阳能电池中的应用

李树全 林建明* 吴季怀 黄妙良 张秀坤 李 彪 徐 波

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362021)

摘要: 以水热和高温煅烧相结合的方法制备了掺 Er^{3+} 的 TiO_2 上转换发光层, 并将其组装在染料敏化太阳能电池(DSSC)中。通过 XRD、荧光光谱、UV-Vis 和电池的光电性能测试, 分析了上转换发光层的发光机理及其加入后对染料敏化太阳能电池性能的影响。结果表明, 上转换发光层的引入有效地提高了 DSSC 的光电性能, 在 $80 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 红外光照射下最高光电转换效率达到了 0.14%, 比未加上转换发光层的 DSSC 提高了 160%。

关键词: 水热法; 上转换发光; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: O611.6; O614.41*1; O614.344

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0060-05

Applications of Up-Conversion Luminescence in Dye Sensitized Solar Cell

LI Shu-Quan LIN Jian-Ming* WU Ji-Huai HUANG Miao-Liang ZHANG Xiu-Kun LI Biao XU Bo

(Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou, Fujian 362021)

Abstract: Up-conversion luminescence layer of Er^{3+} -doped TiO_2 was prepared by hydrothermal method and high-temperature melting, and then assembled in a dye-sensitized solar cell (DSSC). The influence of adding up-conversion luminescence layer on the photoelectronic properties of the DSSC and up-conversion luminescence mechanisms was discussed based on characterization results of XRD, F-4500, UV and I - V curve of the solar cell. The results show that the performances of DSSC are dramatically improved owing to the introduction of up-conversion luminescence layer. The best efficiency is 0.14% irradiated by a infrared light with $80 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, higher than that of without this layer by 160%.

Key words: hydrothermal method; up-conversion luminescence; dye-sensitized solar cell

目前,染料敏化太阳能电池的光阳极^[1],是由纳米多孔 TiO_2 薄膜吸附 N3 或 N719 染料而制得^[2]。其主要作用是吸收光线,吸收范围在 290~780 nm 之间。不过,它对占太阳光全部能量高达 43% 的红外光几乎没有吸收。因此如何将红外光转换为电池可以吸收利用的可见光和近紫外光,就显得非常重要。上转换发光^[3]是指:当采用波长较长的激发光(如红外光)照射掺杂稀土离子的样品时,样品发射出波长较短的光(如可见光)的现象。所以如何利用上转换发光材料来提高电池对红外光的吸收,就成为了

本论文的核心。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

钛酸四正丁酯、异丙醇、聚乙二醇 20 000、碘、碘化锂、4-叔丁基吡啶 (TBP)、OP 乳化剂 (Triton X-100)、氧化铟、醋酸、氢氧化锂,均为分析纯试剂,购于中国医药集团上海化学试剂公司;敏化染料(*cis*- $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$, SOLARONIX SA.)。可控温磁力搅拌器(C-MAG HS4, 德国 IKA);马弗炉(上海实验电炉

收稿日期:2008-06-23。收修改稿日期:2008-10-10。

国家自然科学基金资助项目(No.50572022, 50372030)。

*通讯联系人。E-mail: jmlin@hqu.edu.cn

第一作者:李树全,男,27岁,在读硕士研究生;研究方向:光电功能材料。

厂)100 W 氙灯(XQ-80 W,上海电光器件有限公司);自组装电流、电压测试装置;台式匀胶机(KW-4A型,中国科学院微电子中心);导电玻璃基片(FTO, $15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 北京建筑材料研究院);X射线粉末衍射仪(XRD) D8-advance(Bruker 公司);紫外-可见分光光度计(UV-2550);日立 F-4500 型荧光光谱仪。

1.2 致密 TiO_2 阻挡层的制备

准确量取 2 mL 的钛酸丁酯溶于 10 mL 无水乙醇中,加入乙酰丙酮作为抑制剂,延缓钛酸丁酯的强烈水解。然后在强烈搅拌下,滴加入所需量的硝酸、醋酸、去离子水和无水乙醇的混合溶液,得到稳定的 TiO_2 溶胶,上述组分的物质的量比为: $n_{\text{Ti}(\text{OBu})_4}:n_{\text{EtOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{HNO}_3}:n_{\text{HAc}}=1:18:2:0.2:0.5$ 。在此胶体中加入松油醇调节粘度,用旋转涂膜法在导电玻璃表面制备一层 TiO_2 膜,晾干后于 500 °C 烧结 0.5 h,得致密 TiO_2 阻挡层。

1.3 纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极的制备

以钛酸四正丁酯为前驱体,采用水热法制备 TiO_2 胶体^[4]。将 12 mL 钛酸丁酯与 12 mL 异丙醇混合均匀,强烈搅拌下逐滴加入到 250 mL 去离子水中,持续搅拌 30 min,将得到的混合物抽滤并洗涤 2~3 次。采集的沉淀物等分为 A、B 2 份,将 A 置于体积比为: $V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{HAc}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1:15$ 的硝酸与醋酸的水溶液中并于 80 °C 下搅拌,加热搅拌直到生成透明的蓝色溶胶。得到的溶胶装入高压釜(填充度小于 80%),经 200 °C 水热处理 12 h 得到纳晶 TiO_2 。高压釜反应后的 TiO_2 胶体连同沉淀一起倒入烧杯,并将其分为 C、D 2 份。将胶体 C 经 50 °C 浓缩至原来的 1/5,加入相当于 TiO_2 质量 20%~30% 的聚乙二醇 20 000 及几滴 Triton X-100,搅拌至均匀后,得纳晶 TiO_2 胶体。

将洗净的导电玻璃四边用透明胶带覆盖,用胶带来控制膜的厚度^[4],控制膜厚在 20 μm 左右。制备相同厚度的膜,中间留出约 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 空隙,将上边制备的 TiO_2 胶体 C 用玻片均匀的平铺在空隙中。空气中自然晾干后,马弗炉 450 °C 烧结 30 min,使 TiO_2 固化并烧去聚乙二醇等有机物。烧完后,其中 1 份自然冷却至室温备用,记为 E。另 1 份缓慢冷却至 80 °C 即得纳晶多孔膜。之后将此薄膜浸泡于 N3 染料溶液中 24 h,使染料充分地吸附在 TiO_2 上。取出后用乙醇浸泡 3~5 min,洗去吸附在表面的染料,在暗处自然晾干,即得到染料敏化的 TiO_2 薄膜电极,记为 F。

1.4 上转换发光电极的制备

将 0.7 g 氧化铟和 0.013 g 氢氧化锂溶解在硝酸中制得溶液,后将 1.3 中所制沉淀 B 加入其中并加入适量去离子水和 10 mL 冰醋酸,控制使其 $\text{pH}=1$ 。随后,于 80 °C 下搅拌,直到生成透明的蓝色溶胶。将所得胶体装入高压釜(填充度小于 80%),在 200 °C 水热处理 12 h 即得掺杂铟和锂的 TiO_2 。将高压釜反应后的 TiO_2 胶体连同沉淀一起倒入烧杯,在 100 °C 真空干燥得粉体。所得粉体经研磨后,900 °C 马弗炉焙烧 2.5 h,自然冷却至室温后,即得上转换发光粉。将发光粉与胶体 D 按(干重)质量比 5:1 相混后,连续强烈搅拌 30 min 并超声 0.5 h,以使它们充分混合。此混合胶体经 50 °C 适当浓缩后,加入相当于混合物(干重)质量 20%~30% 的聚乙二醇 20 000 及几滴 Triton X-100。搅拌均匀后,涂敷到上面所制的纳米 TiO_2 多孔膜 E 上,并控制厚度在 3~5 μm 。室温晾干后,在马弗炉中 450 °C 烧结 30 min,自然冷却至室温后,浸泡在 N3 染料内不少于 24 h。取出后用乙醇浸泡 3~5 min,洗去吸附在表面的染料,在暗处自然晾干,即得上转换发光电极。

1.5 DSSC 的组装

分别以染料敏化纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极和上转换发光电极为工作电极,以镀铂电极为对阴极^[5],将工作电极与对阴极用夹子固定,在其间隙中滴入以乙腈为溶剂、以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiI} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TBP}$ 为溶质的液态电解质,封装后即得到 2 种不同染料敏化太阳能电池。

1.6 光电性能测量

采用 100 W 氙灯作为太阳光模拟器,应用滤光片使光波在 720 nm 之前截止,900 nm 以后通过,其入射光强 P_{in} 为 $80 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。利用自组装装置,在室温下进行测量,记录其短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} ,并应用公式计算其填充因子 ff 和光电转换效率 η 。其中, $\text{ff} = P_{\text{max}} / (I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}})$, P_{max} 为电池最大输出功率, $\eta = (I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times \text{ff}) / P_{\text{in}} \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 测试结果

图 1 为采用 UV-2550 紫外可见分光光度计所得吸收图,其中 A 线为 E (未吸附染料的纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极)的吸光图;B 线为 F (染料敏化的纳晶 TiO_2 薄膜电极)的吸光图。从上图可以看出,染料敏化的 TiO_2 薄膜电极对 780 nm 以后的红外光几乎没

有吸收。

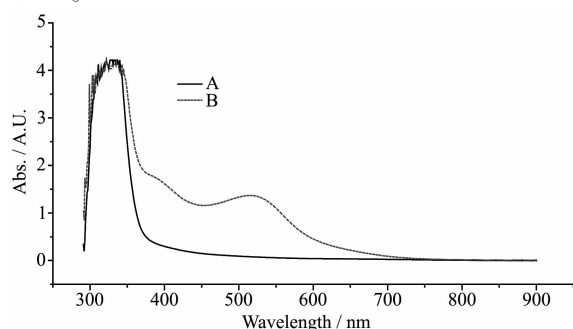


图 1 未吸附染料(A)和吸附染料后(B)的纳晶多孔 TiO₂ 膜的吸光图

Fig.1 Absorption spectra of TiO₂ film (A) and dye-sensitized TiO₂ film (B)

图 2 为由上面 2 种不同电极组装的太阳能电池,在滤光片作用下,使光波在 720 nm 之前截止而 900 nm 以后通过的光电流-光电压曲线。其中 A 所用电极是纳晶多孔 TiO₂ 电极,B 所用电极为上转换发光电极。在 80 mW·cm⁻² 红外光照射下,电池的短路电流分别为 40、61 μA·cm⁻², 开路电压分别为 0.1930、0.3450 V,填充因子分别为 0.57、0.54,光电转换效率分别为 0.055%、0.142%。从图中曲线可知,上转换发光电极与纳晶多孔 TiO₂ 电极相比,电池短路电流、开路电压都有大幅提高,填充因子略有下降。总光电转换效率在涂敷上转换发光层后,高达未涂敷时的 2.6 倍。利用光栅作为单色器获得 0.2 mW·cm⁻² 的 796 nm 单色光测得上转换发光电极电池和纳晶多孔 TiO₂ 电极电池的电流(*I*)分别为: 0.36 和 0.065 mA·cm⁻²。将其代入下式:

$$\text{IPCE} = 12.4 I_{\text{sc}} (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}) / [\lambda (\text{nm}) \times P_{\text{in}} (\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})]$$

得到 IPCE 分别为: 2.82% 和 0.51%。

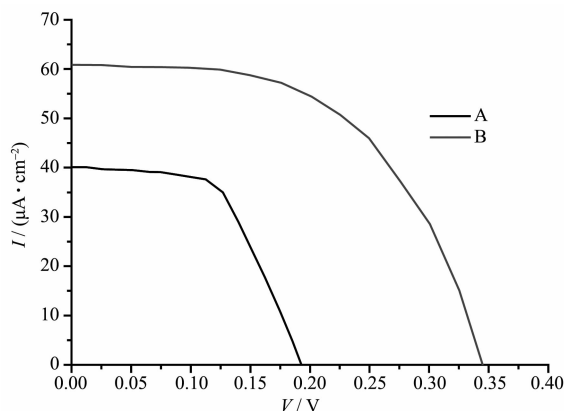


图 2 红外光照射下纳晶多孔 TiO₂ 电极(A)和上转换发光电极(B)所组装太阳能电池的光电流-光电压曲线

Fig.2 Photocurrent-voltage curves of solar cells based on the TiO₂ electrode (A) and Up-conversion Luminescence electrode (B) under irradiated infrared light

表 1 给出了上转换发光层的加入量对染料敏化太阳能电池性能的影响。随着上转换发光粉用量的增加,电池的光电转换效率也随之变大;当上转换发光粉与胶体(干重)质量比接近 5:1 时,电池的光电性能达到最佳值。当比值继续增加时,电池的光电转换效率反而变小。因而要大幅提高染料敏化太阳能电池的光电性能,上转换发光粉的用量需控制在一定范围内,若用量过多或过少,对电池性能都有很大的影响。

表 1 上转换光粉的用量对染料敏化太阳能电池光电性能的影响

Table 1 Effect of up-conversion luminescence power dosage on the photoelectrochemical properties of DSSC

Power:colloid	$I_{\text{sc}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	ff	$\eta / \%$
2:1	43.50	0.198 0	0.56	0.061
3:1	54.55	0.263 0	0.55	0.099
4:1	56.38	0.332 0	0.55	0.129
5:1	60.87	0.345 0	0.54	0.142
6:1	59.21	0.350 0	0.53	0.137
7:1	53.25	0.352 0	0.48	0.112
8:1	39.60	0.355 0	0.46	0.080

图 3 为采用 UV-2550 紫外可见分光光度计所得漫反射吸收图,其中 A 为水热法所制胶体 C 在 100 ℃真空干燥得粉体;B 为上转换发光粉。由 2 条吸收线比较可以看出,上转换发光粉在 796 nm 处存在明显的吸收峰。

图 4 为日立 F-4500 型光谱仪在波长 796 nm 的光激发下所得上转换发光电极的发光图,可以看出在 542 nm 处存在上转换发光。同时由图 1 我们可以知道,对于 542 nm 的光,染料敏化的 TiO₂ 薄膜电极可以吸收并利用。这就使原来不能被染料电池

利用的红外光得到了应用,从而扩大了电池的吸收带,提高了总的光电转换效率。

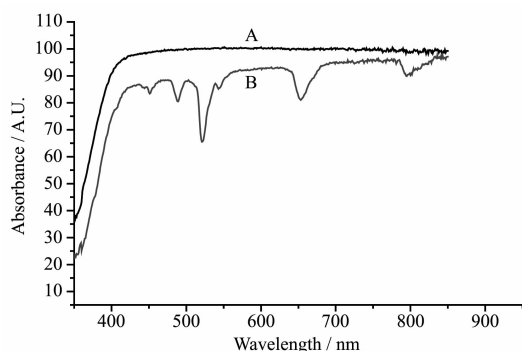


图 3 纳晶 TiO_2 粉(A)和上转换发光粉(B)的紫外-可见漫反射吸收谱

Fig.3 UV-Vis-DRS spectra of TiO_2 nanoparticles (A) and up-conversion luminescence powder (B)

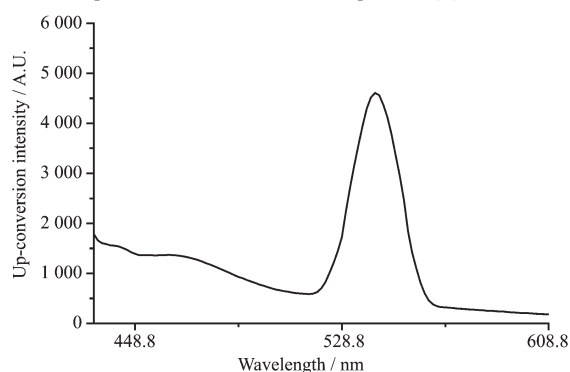


图 4 上转换发光电极的发光图

Fig.4 Up-conversion emission spectrum of up-conversion luminescence electrode

图 5 为不同电极所组装的太阳能电池的光电流-光电压曲线,其中 A 所用极为纳晶多孔 TiO_2

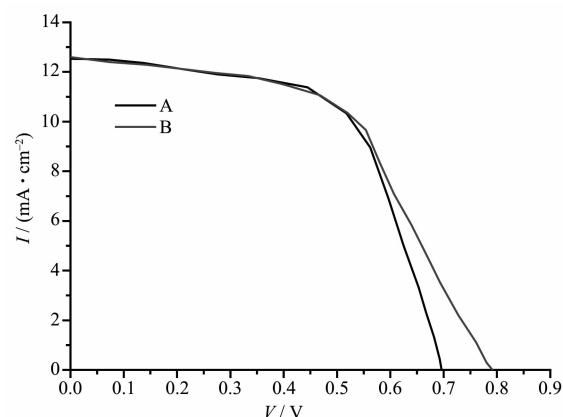


图 5 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM1.5)模拟太阳光照射下纳晶多孔 TiO_2 电极(A)和上转换发光电极(B)所组装太阳能电池的光电流-光电压曲线

Fig.5 Photocurrent-voltage curves(AM1.5, P_m of $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) of solar cells based on the TiO_2 electrode (A) and Up-conversion luminescence electrode (B)

电极,B 所用极为上转换发光电极。在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM1.5)模拟太阳光照条件下,电池的短路电流分别为 12.5 和 $12.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,开路电压分别为 0.70 和 0.79 V ,填充因子分别为 0.61 和 0.54 ,光电转换效率分别为 5.35% 、 5.37% 。可以看出,使用上转换发光电极后虽然电压有大幅提高同时电流也有一定提高,但由于填充因子的下降,总的光电转换效率提高并不明显。填充因子下降可能是因为:上转换发光材料加入后, TiO_2 电极薄膜厚度增加,而使电子的运输速度下降所致。

2.2 上转换发光机理

上转换发光机理^[3]可能为:位于基态 $^4I_{15/2}$ 能级上的离子通过基态吸收,吸收 796 nm 的光子跃迁至 $^4I_{9/2}$ 能级,随后迅速弛豫至 $^4I_{13/2}$ 能级。其中部分离子通过再次吸收 796 nm 的光子跃迁至 $^4H_{11/2}$ 能级, $^4H_{11/2}$ 能级上的离子再次迅速弛豫至 $^4S_{3/2}$ 能级,最后发生能级 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的跃迁同时发出 542 nm 的光子。以上过程由图 6 简单表示如下:

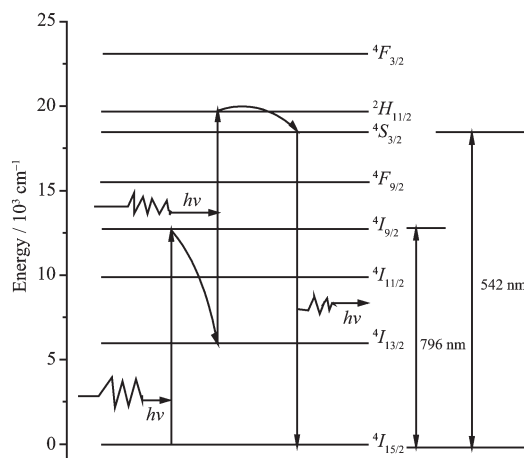


图 6 Er^{3+} 的上转换发光示意图

Fig.6 Up-conversion emission mechanism of Er^{3+}

2.3 电流、电压增大原因探究

以二氧化钛作为上转换发光材料的基质,可使纳晶多孔 TiO_2 薄膜与上转换发光层形成有机的结合。从而使上转换发光层所发出的光被染料吸收后,快速转移到纳晶多孔 TiO_2 薄膜,这就大大提高了转换的效率。对于上转换发光层,由于 Ti^{4+} 离子与 Li^+ 离子半径均约为 68 pm , 两者离子半径极为相近。根据 Hume-Rothery 经验规则可知:在高温(900°C)作用下 Li^+ 离子容易取代 Ti^{4+} 离子或进入 TiO_2 晶格间隙,在其中形成固溶体,从而增加了 Er^{3+} 在 TiO_2 晶格中的溶解性。由于 Li^+ 和 Er^{3+} 进入晶格会形成氧

空位,而适量的氧空位会对发光中心起敏化作用,所以提高了上转换发光的强度。不过如果加入的稀土量过多而使得氧空位数量过多,将阻碍电子的传输。此外,由图 3 可以看出, Er^{3+} 离子不仅可以在大于 780 nm 的红外区发生吸收^[6](如本实验中的 796 nm 左右),而且在可见光区也有吸收,如:525、647 nm 等。它们分别对应于基态到^[3]: $^4\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 等能级的吸收。所以本实验将上转换发光层涂敷在纳晶多孔 TiO_2 薄膜的后面,这样在染色之后,通过 TiO_2 薄膜照射到上转换层的光,只是在 780 nm 之后的红外光与 290 nm 之前的紫外光及部分不能被染料所吸收的可见光(见图 1),这样的组装大大提高了电池对光的利用率。

查找 XRD 的 PDF 卡片可知:图 7 中 A 线所示峰为二氧化钛的锐钛矿(PDF No.21-1272)衍射峰;B 线为上转换发光粉的 XRD 图谱,其上所标字符 a 所示峰为二氧化钛的金红石(PDF No.65-0192)衍射峰,b 所示峰为 $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF No.18-0499)衍射峰,其余未标峰可能为生成的新相。可以看出,经 900 °C 焙烧后, TiO_2 晶型转变为金红石,粒径明显较纳晶 TiO_2 晶体要大。依 XRD 结果,经由谢乐公式^[7]可以计算出 TiO_2 的粒径。

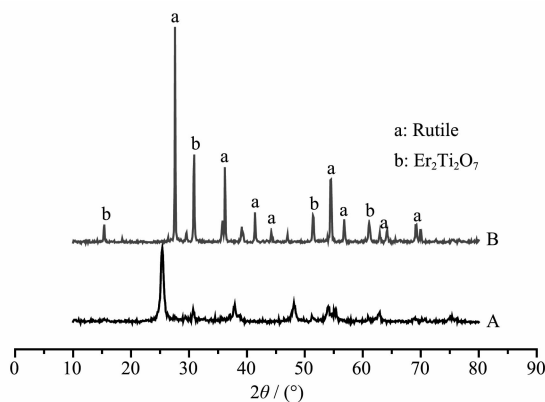


图 7 纳晶 TiO_2 粉(A)和上转换发光粉(B)的 XRD

Fig.7 XRD patterns of TiO_2 nanoparticles (A) and up-conversion luminescence power (B)

计算可得 A 线所示二氧化钛的锐钛矿与 B 线上所示二氧化钛的金红石粒径分别为:11 和 80 nm。将大粒径上转换发光粉与小粒径纳晶 TiO_2 胶体相混后,一方面,这些大尺寸粒子作为光散射点,增加了光在膜中的传播路程,提高了光子的捕获率,从而使染料敏化太阳能电池的光电性能提高^[8];

另一方面上转换发光粉以金红石型 TiO_2 为主,其折射率比纳晶 TiO_2 的锐钛矿晶型要高(锐钛矿为 2.5,金红石为 2.7),掺入适量金红石可以增加光的折射和吸收,提高光子的捕获率,有利于提高电池的光电效率。

3 结 论

本文采用水热法和高温煅烧的方法,制备了上转换发光粉,获得了能吸收红外光的电极,且其大颗粒又具有光散射性和反射性,增加了光在薄膜中的传播路程,提高了光子的捕获率,从而提高了染料敏化太阳能电池的光电性能。经过优化,当掺入适量稀土时,染料敏化太阳能电池的光电性能明显提高。在 $80 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 红外光照射下,上转换发光电极的光电转换效率高达到未加入上转换层电极效率的 2.6 倍。但是上转换发光粉仍存在吸光范围单一和转换效率较低等不足,这将是我们的下一步研究的重点。

参考文献:

- [1] HUANG Chun-Hui(黄春晖), LI Fu-You(李富友), HUANG Yan-Yi(黄岩谊), et al. *Ultrathin Film for Optics and Electronics*(光电功能超薄膜). Beijing: Peking University Press, **2001**.383~384
- [2] WU Di(吴迪), SHEN Zhen(沈珍), XUE Zhao-Li(薛兆历), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2007**,**23**(1):1~14
- [3] LI Jian-Yu(李建宇). *Rare Earth Luminescent Material and Application*(稀土发光材料及其应用). Beijing: Industry Press, **2003**.369~379
- [4] WANG Dong-Bo(王东波), WU Ji-Huai(吴季怀), HAO San-Cun(郝三存), et al. *Chinese J. Photographic Science and Photochemistry*(Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue), **2006**, **24**(3): 173~179
- [5] Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**(22): 4006~4011
- [6] LIU Ying-Liang(刘应亮), SONG Chun-Yan(宋春燕), ZHANG Jing-Xian(张静娴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2005**,**21**(6):905~550
- [7] Ito S, Yoshida S, Watanabe T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, **73**:1933~1938
- [8] Sarmimala H, Peter N, Carmen V, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:2011~2013