



基于金属配合物的下转换材料及其光伏应用研究进展

王庭玮 陈洪进 张 蕤* 刘 建*

(南京林业大学化学工程学院, 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室, 南京 210037)

摘要: 太阳能光伏作为一种把太阳光转换成电能的绿色可再生能源倍受青睐。通过下转换材料将太阳光谱中的紫外光转换为可见光后被太阳能电池更高效地利用, 是提高电池光电转换效率的一条可行性途径, 引起了科学界的广泛关注。本文将综述用于太阳能电池的下转换材料研究成果, 重点介绍基于发光金属配合物的下转换材料及其光伏应用研究进展; 同时展望基于太阳能电池用下转换材料开发的发展机遇, 以及亟需解决的问题和途径。

关键词: 太阳能电池; 下转换材料; 发光金属配合物

中图分类号: TM914

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)06-1007-11

DOI: 10.11862/CJIC.2018.150

Down Conversion Materials Based on Metal-Complexes for Solar Cells

WANG Ting-Wei CHEN Hong-Jin ZHANG Rui* LIU Jian*

(Jiangsu Key Lab of Biomass-Based Green Fuels and Chemicals,

College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Photovoltaics have been received considerable attention as renewable clean energy, which convert solar energy to electric power via a green way. Shifting solar irradiation photons from UV to visible region by down conversion materials for more efficient photo-electric conversion has been attracted great academic attentions as a viable way for photovoltaic performance enhancement. In this text, we review the research progress on the development of down conversion materials for solar cells, and focus on the luminescent metal-complexes system. We also provide an outlook for the future of the down conversion materials in photovoltaics, and summarize the existed problems and the approaches to further development.

Keywords: solar cells; down conversion materials; luminescence metal-complexes

0 引 言

在全球能源危机及环境污染问题日渐严峻的形势下, 倡导节能低碳减排的同时, 开发可再生资源和清洁能源被认为是世界可持续发展能源战略的必由之路。太阳能光伏作为一种把太阳光转换成电能的绿色可再生能源倍受青睐, 如硅基太阳能电池, 化合物半导体太阳能电池和纳米晶光化学太阳能电池

等。到目前为止, 硅基太阳能电池因技术成熟, 光电转换效率高, 无毒且寿命长等诸多优点占据了约 90% 的光伏市场^[1]。单晶硅的禁带宽度为 1.1 eV, 可以吸收利用 40% 以上的太阳光辐射光子。然而, 单晶硅太阳能电池在紫外光区域表面电荷复合严重, 前玻璃的光反射率和封装材料的吸收等问题导致器件在该区域的单色光量子效率较低^[2-3]。通过下转换技术将紫外光转换为可见光后更高效地被太阳能电

收稿日期: 2018-01-11。收修改稿日期: 2018-03-16。

江苏省自然科学基金(No.BK20150569)、国家自然科学基金青年基金(No.21502088)和南京林业大学高层次(高学历)人才科研启动基金(No.GXL20180033)资助。

*通信联系人。E-mail: liu.jian@njfu.edu.cn, zhangrui@njfu.edu.cn

池利用是提高电池光电转换效率的一条可行性途径^[4]。因此,如何开发高效下转换材料是该领域的关键科学问题,引起了科学界的广泛关注。

下转换技术的理论可行性最早由 Dexter^[5]在 1957 年提出。直到 1974 年 Piper^[6]和 Somerdijk^[7]采用三价稀土 Pr^{3+} 离子掺杂在 YF_3 中得到下转换材料,从而证实了该技术的实验可行性。下转换材料的研究发展至今,主要分为 3 大类:第 1 类为无机材料,包括离子型无机复合物和量子点等^[8],这类材料的吸收和发射均发生在活性离子或原子的能带跃迁以及离子间的能量转移。这类材料的光转换效率可达 100%~300%,但吸收光谱较窄,强度也较弱;第 2 类为有机荧光染料,它们通常具有很高的摩尔消光系数,且吸收光谱和发射光谱可调,但存在较严重的自吸收现象,降低了下转换效率^[9];第 3 类为无机有机杂化材料,例如稀土配合物,它们的吸收源于有机分子的能级跃迁,再将能量传递给稀土离子并发射出稀土离子的特征光谱^[10]。因此这类材料的吸收和发射特性可分别通过调节配体和金属离子来优化,且斯托克斯位移往往较大,发光效率较高,光转换性能比较理想,被认为是最有前途的下转换材料。此外,不同太阳能电池对太阳光的利用情况存在很大差异,对下转换材料的要求也不同。本文着重综述金属配合物作为下转换材料及其在太阳能电池中的应用,并展望下转换材料开发的发展机遇,以及亟需解决的问题和途径。

1 工作原理

1.1 下转换技术

目前使用最广泛的下转换技术模型如图 1 所示,将发光材料均匀分散到主体材料中(如透明高分子材料等)后涂覆于太阳能电池模块上表面达到下

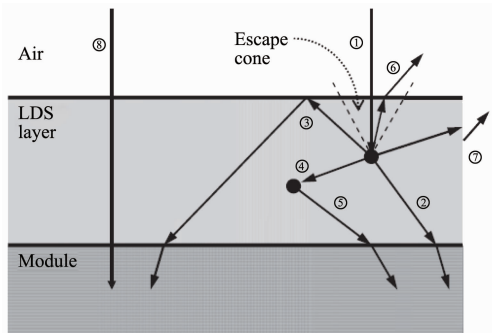


图 1 下转换材料模型及作用过程图^[11]

Fig.1 Diagram of a photovoltaic (PV) module with down conversion layer on top^[11]

转换的效果^[11]。工作原理及物理过程为:下转换材料吸收短波长入射光子后发射出长波长光子;假设为均向发射,发射光子有可能被太阳能电池所吸收,或者在空气与下转换材料界面内发射,或者被另外的发光介质重新吸收后再发射,一部分发射光子将有可能从模块上表面或侧面逸出;当然还有一些光子不能被下转换材料和电池模块所吸收利用(如长波长红外光子)。因此,为了实现高效下转换技术,不仅要设计合理的光路,而且要开发性能优异的下转换材料。

1.2 稀土配合物发光原理

稀土元素位于内层的 $4f$ 轨道电子被外层 s 和 p 轨道有效地屏蔽,使原本受禁阻跃迁(如 $d-f$ 和 $f-f$ 跃迁)解禁,存在丰富的电子跃迁,呈现多样的吸收和发射谱带。稀土离子形成的配合物,特别是 Sm, Eu, Tb, Dy 往往会在近紫外受激发后,发出相应于中心离子 $f-f$ 跃迁的可见光荧光发射。如三价稀土铕配合物的 $f-f$ 跃迁呈现尖锐的线状谱带,且激发态具有相对较长的寿命。因此稀土配合物发光受到广泛关注,并成为化学、物理、材料等交叉领域的研究对象。如图 2 所示,稀土铕配合物的发射光谱中呈现出 579, 594, 616, 651, 695 nm 等 5 个发射峰,分别对应于稀土离子的 ${}^5D_0-{}^7F_j$ ($j=0\sim4$) 跃迁。其中, 594 nm 处磁偶极跃迁 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 发射峰的强度不受稀土铕离子的配位场影响,通常用来作为内标来比较不同配体及铕离子配位环境对配合物在 616 nm 处电偶极跃迁 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 发射强度的影响^[12]。

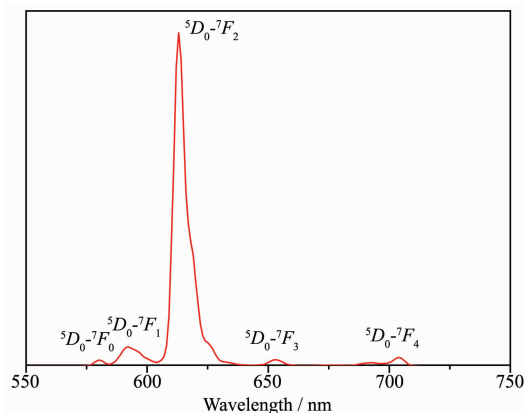


图 2 稀土铕配合物的特征发射谱图^[12]

Fig.2 Typical luminescence spectrum of a Eu(III) complex^[12]

2 下转换材料

1979 年 Hovel 等^[13]首次将下转换材料置于太阳能电池的顶层用来提高光伏组件的效率,并在当时

材料有限的情况下取得了相对可观的结果。虽然当时的太阳能电池效率与现在相比要低很多,但是他们证实了下转换技术具有潜在的应用价值。1997年 Kawano 等^[14]采用布里奇曼法生长掺有 Eu^{2+} 的 CaF_2 单晶片覆盖在硅太阳能电池上,能将硅太阳能电池的效率从 10% 提高到 15%。由于 CaF_2 晶体生长的条件苛刻,晶体质量要求非常高,成本较贵,因此难以产生实际应用价值。1998 年 Maruyama 等^[15]将荧光色素层涂布在太阳能电池上,实验结果表明,荧光色素层不仅具有减反射作用,而且也具有下转换的作用,使得电池效率从 5.14% 提高到 6.61%。2004 年 Svrcek 等^[16]采用硅纳米晶作为下转换材料,硅纳米晶能将短波长的光子转换成波长为 700 nm 的光子,从而更有效地被硅太阳能电池吸收利用,使得电池效率提高了原来的 1.2%。2005 年 Sarka 等^[8]采用发光量子点作为下转换材料,使太阳能电池效率提高了原来的 10%。

2006 年,意大利 Meinardi 等^[17]将掺杂了 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2$ (图 3) 的聚醋酸乙烯酯(PVA)作为下转换材料涂布在单晶硅太阳能电池上,提高了器件在紫外光区域的外部量子产率(EQE),并在可见光区域没有衰减效应(图 4),进而使其光电转换效率比原来提高

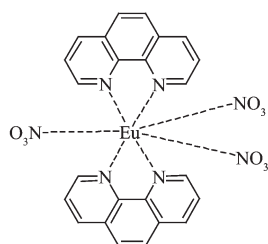
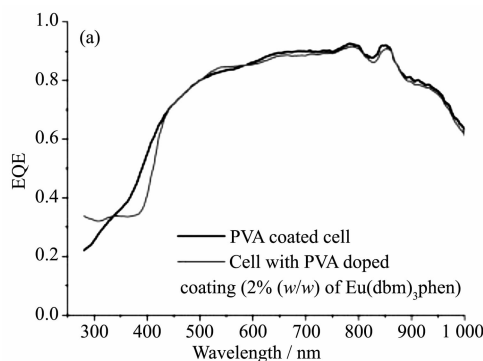


图3 稀土铕配合物 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2$ 的分子结构^[17]

Fig.3 Chemical structure of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2$ ^[17]



(a) 2% and (b) 1.5×10^{-5} (w/w) of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ ^[18]

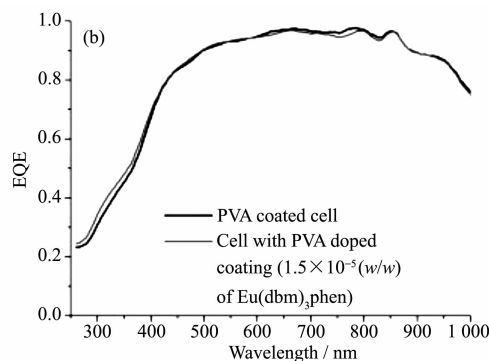


图6 不同掺杂浓度的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ /PVA 薄膜对硅基太阳能电池 EQE 的影响^[18]

Fig.6 EQE measurements recorded on c-Si cells with undoped PVA coating and with doped PVA coating^[18]

了 1%。该项研究工作表明使用基于稀土铕发光配合物的下转换材料能提升硅太阳能电池对紫外光子的利用率。

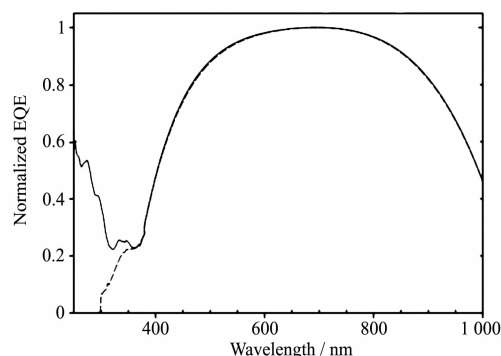


图4 涂覆 $1 \mu\text{m}$ 厚的 PVA 膜(虚线)和掺杂 $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ 的 PVA 膜(实线)于单晶太阳能电池的外部量子效率曲线^[17]

Fig.4 Quantum efficiency curves of the investigated monocrystalline solar cell coated with a $1 \mu\text{m}$ thick film of pristine PVA and PVA doped with $[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ (dash and solid line, respectively)^[17]

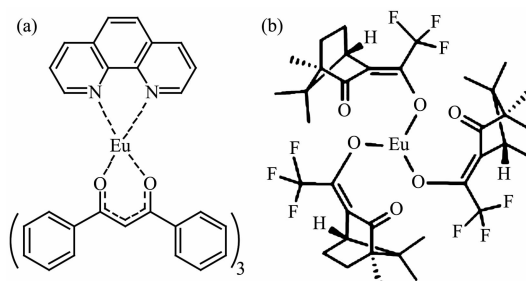


图5 稀土铕配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ (a) 和 $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ (b) 的分子结构^[18]

Fig.5 Chemical structures of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ (a) and $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ (b)^[18]

2009 年 Donne 等^[18]在硅基太阳能电池上涂两层下转换材料来提升器件对紫外光子的光伏响应,并讨论了下转换材料分子结构、光学性质以及掺杂浓度对下转换作用的影响。

将掺有 2%(w/w) $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 的 PVA 作为下转换层涂敷于硅基太阳能电池上表面,器件在 335 nm 以下的光谱区域 EQE 存在轻微的提高,然而在 335 和 420 nm 之间的 EQE 降低,这与配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 的光吸收区域在 300~420 nm 之间密切相关。通过降低掺杂浓度,使用含有 1.5×10^{-5} (w/w) 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 制备的 PVA 下转换薄膜沉积在器件上表面,观察到 EQE 在 260 和 420 nm 之间的显著增强,并进一步通过 I - V 曲线表征证实。相对于涂覆了未掺杂 PVA 的电池,总输送功率增加了 0.5%。研究表明,材料的下转换性能与其光吸收和发射性质密切相关,并可以通过调节掺杂浓度来优化。

由掺杂了 0.003%(w/w) $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ 的 PVA 作为上层下转换材料和掺杂了 1.5×10^{-5} (w/w) $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 的 PVA 作为下层下转换材料制备的双层下转换材料使电池在 260~420 nm 区域的 EQE 呈现显著提升(图 7),并使光电效率提高了原来的 2.8% 左右。

2013 年刘建等^[12,19]经过分析太阳光辐射光谱,

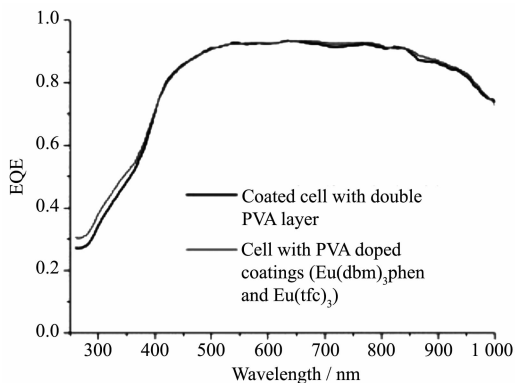


图 7 双层下转换材料涂层(底层: 1.5×10^{-5} (w/w) $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ /PVA; 顶层: 0.003% (w/w) $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ /PVA)对单晶硅太阳能电池 EQE 的影响^[18]

Fig.7 EQE measurement recorded on c-Si cells with an undoped double PVA coating (blackline) and with doped PVA coatings (bottom layer: 1.5×10^{-5} (w/w) of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$; top layer: 0.003% (w/w) of $\text{Eu}(\text{TFC})_3$) (grey line)^[18]

太阳能电池 EQE 曲线,下转换材料发光特性及光学物理过程(图 8),提出基于单晶硅太阳能电池的下

转换材料设计理论模型,并合成了 5 种联吡啶类稀土铈发光配合物作为下转换材料应用于单晶硅太阳能电池,考察了配体分子结构对材料下转换性能的影响。

对于一块涂有下转换材料的太阳能电池组件

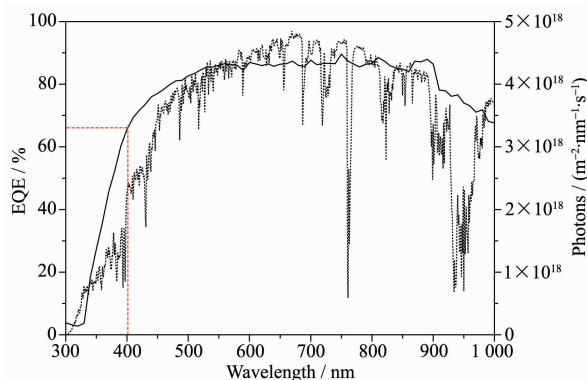


图 8 单晶硅太阳能电池组件的单色光外部量子效率(EQE)曲线(实线)、地球表面太阳光辐射光谱图(虚线)^[12]

Fig.8 Typical external quantum efficiency (EQE) curve of monocrystalline silicon photovoltaic modules (solid line) and the photon flux spectrum of solar radiation reaching earth's surface (dash line)^[12]

而言,其在某个特定的波长下的 EQE 值通常可用如下公式计算^[20]:

$$\text{EQE} = A \times \text{LQE} \times (1-f) \times \text{EQE}' \quad (1)$$

公式(1)中, A 为下转换材料的光吸收百分比, f 为下转换过程中光损失因子, EQE' 为下转换材料在发射波长下太阳能电池的外部量子效率, LQE 为下转换材料的荧光量子效率。我们假定下转换材料能完全吸收某波长下的太阳光子并以 100% 的量子效率发光,即 $A=1$, $\text{LQE}=1$ 。如图 8 所示, EQE' 约为 90%, 由于稀土铈配合物不存在自吸收, 其 f 值可近视为 0.25^[21]。因此, 在使用稀土铈配合物作为下转换材料能使太阳能电池在某个波长下的 EQE 最大值为 0.675, 该值相当于单晶硅太阳能电池组件在 400 nm 下的外部量子效率。综合分析我们可知, 针对提高单晶硅太阳能电池的效率而言, 一种有效的下转换材料必需满足以下条件: 有很强的紫外光吸收能力($A=100\%$), 以保证能将太阳光辐射到电池组件表面的所有紫外光子; 有很高的荧光量子产率, 能发射出很强的可见光被单晶硅吸收利用; 下转换过程尽量少的光损失 (对稀土铈配合物而言 f 值可视为常数 0.25); 单晶硅太阳能电池在下转换材料发射波长下具有很高的外部量子效率(稀土铈配合物的发

射光波长一般在 600 nm 左右,电池的 EQE' 约为 90%);除此之外,更重要的一点就是下转换材料(稀土铕配合物)的最大吸收波长不能超过 400 nm,否则得不偿失。

刘建等^[12,19]将林产化学品蒽烯作为功能调控基元引入到联吡啶配体上,旨在抑制分子之间聚集导致的荧光淬灭,并在不增大共轭程度的同时增强分子的刚性从而降低材料分子的非辐射跃迁,进而提高材料的 LQE。结果表明,双蒽烯联吡啶配合物的 LQE>单蒽烯联吡啶配合物的 LQE>联吡啶配合物的 LQE。研究进一步阐述了铕配合物的 LQE 与配体的最低三重态能量密切相关。配体到稀土离子的能量转移效率与配体的最低三重态能量和稀土离子的共振发射能级能量匹配程度密切相关。稀土铕离子的共振发射能级 5D_0 能量为 $17\,500\text{ cm}^{-1}$ ^[22]。为了获得高 LQE 的铕配合物,配体的最低三重态能量与 $\text{Eu}^{3+}(^5D_0)$ 的能量差必须介于 $2\,000\sim5\,000\text{ cm}^{-1}$ ^[23]。联吡啶的最低三重态能量为 $22\,400\text{ cm}^{-1}$ ^[24],其与 $\text{Eu}^{3+}(^5D_0)$ 的能量差为 $4\,900\text{ cm}^{-1}$,位于范围的边界。蒽烯基团的引入会降低配体的最低三重态能量,从而有利于配体到铕离子的能量转移,从而提高配合物的 LQE。

图 10 反映了未掺杂的 PVA 膜以及掺杂配合物 I~V(1%(w/w))的 PVA 涂膜对单晶硅太阳能电池组件单色光外部量子效率(EQE)的影响。由图可见,未掺杂的 PVA 膜对单晶硅太阳能电池 EQE 几乎没

有什么影响,这与 PVA 在 $\lambda \geq 300\text{ nm}$ 区域没有吸收是相符的。掺杂了配合物 I、II、III 的 PVA 膜对电池 EQE 在 300~360 nm 区域均有约 30% 的提高,II、III 在 360~380 nm 区域均有一定程度的降低,I 在 360~420 nm 区域有很大幅度的降低。掺杂配合物 IV 的 PVA 膜能使电池 EQE 在 300~360 nm 区域提高到 40%,在 360~400 nm 区域仍有少许的降低。掺杂配合物 V 的 PVA 膜能使电池 EQE 在 300~400 nm 区域提高到 50% 以上,且在可见光区域($\lambda \geq 400\text{ nm}$)电池 EQE 不受影响,说明膜在可见光区域的透明性很好。由此可见蒽烯环的引入能够改善配合物对单晶硅太阳能电池下转换性能,尤其是双蒽烯联吡啶配合物 V 非常符合一种优良的基于单晶硅太阳能电池下转换材料的要求。由公式(1)可知导致不同配合物掺杂 PVA 膜的下转换性能差异的主要是因为它们的荧光量子效率和吸收光谱性质的存在差异。图 11 的 I-V 曲线表征结果表明,在单晶硅太阳能电池上层涂覆掺杂铕配合物 V 的 PVA 膜后电池的短路电流从 $35.67\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高到 $36.38\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,电池光电转换效率从 16.05% 提高到 16.37%,而其它指标基本保持不变,这跟下转换材料的技术原理是一致的。这项工作受到 Rothemund 的重点评论及理论计算证实^[25]。

2013 年 Wang 等将 Eu^{3+} 配合物封装到商用 EVA 薄膜中,用于制备 $\text{EuTT}(\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2)/\text{EVA}$ 薄膜和 $\text{EuTD}(\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Dpbt})/\text{EVA}$ 薄膜(图 12)^[26]。将

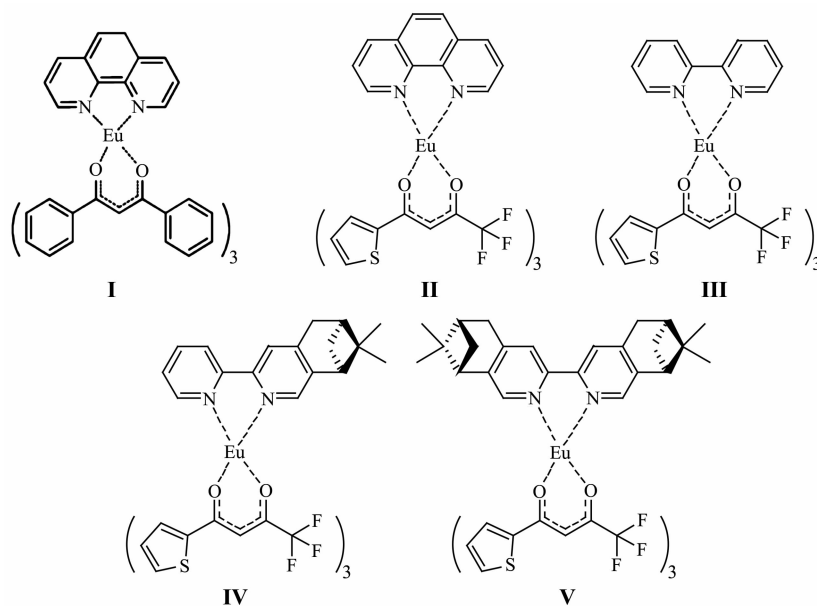


图 9 稀土铕配合物 I~V 的分子结构^[12]

Fig.9 Molecular structures of complexes I~V^[12]

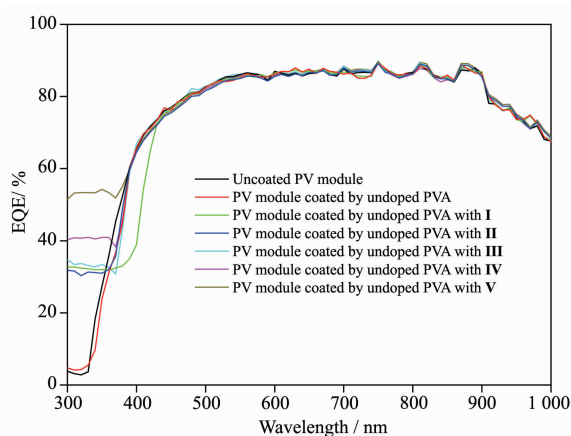


图 10 未涂覆, 涂覆有未掺杂的膜和涂覆掺杂有配合物 I ~ V 的聚乙酸乙烯酯 PVA 膜的光伏组件的外量子效率(EQE)^[12](配合物 I 为 Eu(DBM)₃Phen)

Fig.10 External quantum efficiency (EQE) of monocrystalline silicon photovoltaic (PV) modules uncoated, coated with undoped polyvinyl acetate (PVA) film and coated with PVA films doped by complexes I ~ V^[12] (complex I is Eu(DBM)₃Phen)

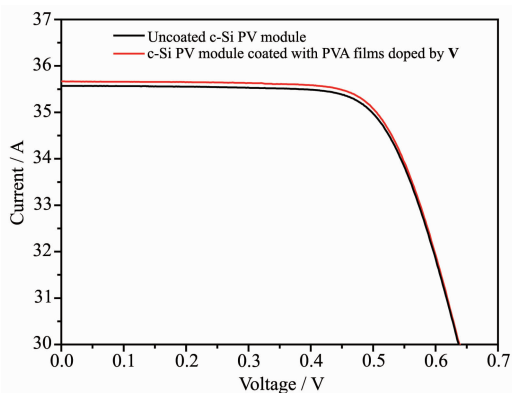


图 11 未涂覆的单晶硅光伏组件和涂覆了掺杂配合物 V 的单晶硅光伏组件的光电流-电压曲线^[12]

Fig.11 Photocurrent-voltage curves of uncoated monocrystalline silicon (c-Si) photovoltaic (PV) module and c-Si PV module coated with polyvinyl acetate (PVA) film doped by complex V^[12]

高效 Eu^{3+} 配合物封装到其预先存在的 EVA 层中提高多晶硅光伏组件的性能。2 种具有不同吸收光谱的 Eu^{3+} 配合物通过浸泡方法封装在商业化的 EVA 层中, 并用于多晶硅光伏组件的封装。为了表征 Eu^{3+} 配合物对多晶硅光伏组件的光谱响应的影响, 测量了由透明 EVA, $\text{EuTT}(\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{TPPO})_2)/\text{EVA}$ (EuTT EVA) 和 $\text{EuTD}(\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Dpbt})/\text{EVA}$ (EuTD EVA) 封装的裸多晶硅太阳能电池和多晶硅光伏组件的

EQE, 如图 13 所示, $\text{EuTT}(\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{TPPO})_2)/\text{EVA}$ 多晶硅组件的 EQE 比透明 EVA 封装的 EQE 有所提高。特别是在波长 350 nm 时, EQE 值已经从 0.05 提高到了 0.22, 效率提高了 0.42%。这得益于其合适的吸收光谱, 较高的发光量子效率(0.73)和无自吸收损耗等优点。然而, $\text{EuTD}(\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Dpbt})/\text{EVA}$ 在 365~460 nm 之间封装的多晶硅的 EQE 明显降低。此外, 研究者还估算了成本, 发现绝对效率的提高可以将多晶硅光伏器件的发电成本从 1 美元/瓦降低至 0.98 美元/瓦, 这将为制造商带来约 3 美元/米² 的利润, 产业化应用前景可观。

2015 年, Monzón-Hierro 等^[27]将 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物嵌入在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中, 放置在用于组件

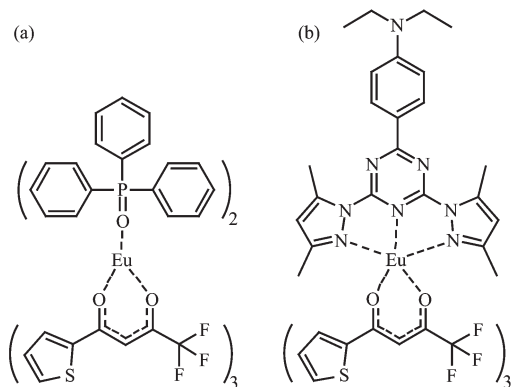
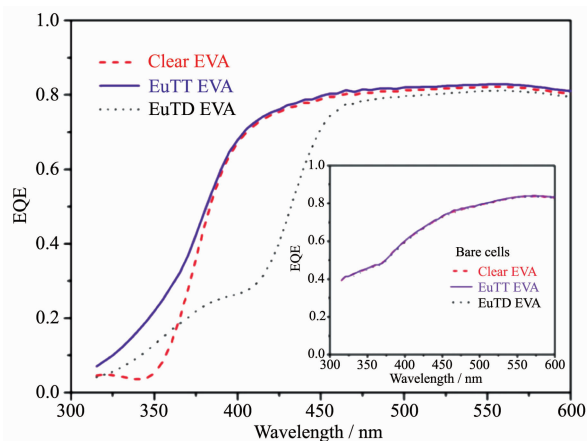


图 12 $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{TPPO})_2$ (a) 和 $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Dpbt}$ (b) 的结构图^[26]

Fig.12 Chemical structures of $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{TPPO})_2$ (a) and $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Dpbt}$ (b)^[26]

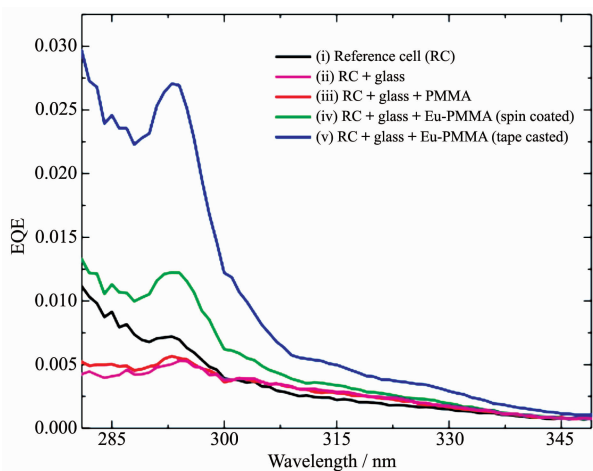


Inset: EQE of original bare mc-Si solar cells used for PV modules' fabrication^[26]

图 13 透明 EVA, EuTT EVA 和 EuTD EVA 薄膜封装的多晶硅光伏组件的 EQE 测量^[26]

Fig.13 EQE measurements of mc-Si PV modules encapsulated by clear EVA, EuTT EVA and EuTD EVA film^[26]

组装的常规光伏玻璃上,提高硅基太阳能电池的EQE。研究表明,下转换的最佳位置在玻璃的前表面上。如图14所示,当玻璃覆盖参比电池时,玻璃吸收紫外光的EQE在此范围内减小了18%,而当玻璃被PMMA覆盖时,EQE的损失了16%。然而,在玻璃上涂覆了掺杂的Eu基配合物的PMMA膜时,在280~350 nm范围内EQE增加了143%,电池的总效率提高了 $(0.10 \pm 0.01)\%$ 。因为发光是各向同性的,许多下转换的光子被限制在玻璃中,且在玻璃和参比太阳能电池之间放置了一层空气,所以也存在全内反射损失。如果在封装时避免这一层玻璃,效率将会提高。



(i) reference solar cell, (ii) reference solar cell covered with glass, (iii) reference solar cell covered with the PMMA layer on glass, (iv) reference solar cell covered with the Eu-based PMMA layer spin-coated on glass and (v) reference solar cell covered with the Eu-based PMMA layer deposited by tape casting on glass^[27]

图14 在280~350 nm区域电池的EQE表征^[27]

Fig.14 EQE measurements in the 280~350 nm spectral range^[27]

2015年González-Pérez等^[28]采用流延法技术制备了一种具有优异光学性能的Eu(III)配合物的下转换聚合物膜,增加了太阳能电池的量子效率。2016年Fix等^[29]研究了4个稀土配合物(Eu(TTA)₃Phen, Eu(TTA)₃(TPPO)₂, EuL₃和TbL₃,图15)掺杂在EVA中,作为下转换材料在硅基太阳能电池中的应用。

如图16所示,当电池用EVA涂覆时,观察到EQE增加了约8%,表明EVA薄膜的减反作用。当使用掺杂浓度分别为0.3%和0.5%(w/w)的Eu(TTA)₃phen/EVA薄膜时,观察到电池在紫外光区域的EQE进一步增加了10%和17%。配合物浓度的进一步增加不会导致EQE进一步的增强,表明0.5%为

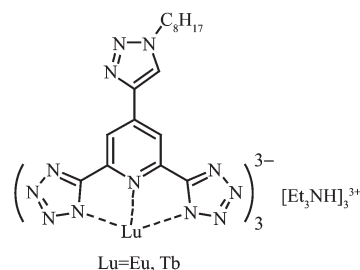


图15 发光配合物EuL₃和TbL₃的结构^[29]

Fig.15 Chemical structures of complexes EuL₃ and TbL₃^[29]

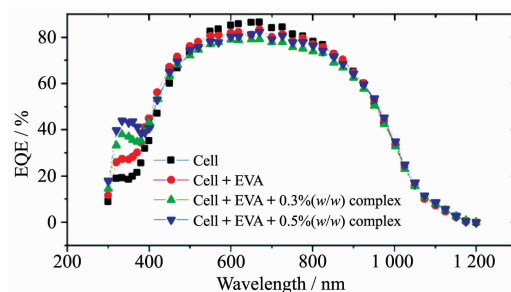


图16 EVA,不同浓度Eu(TTA)₃Phen掺杂的EVA对单晶硅太阳能电池EQE的影响^[29]

Fig.16 EQE of a c-Si solar cell, a cell coated with EVA, and two cells with different concentrations of [Eu(TTA)₃phen] complex in EVA^[29]

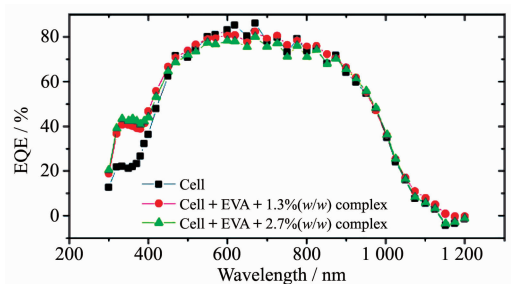


图17 不同掺杂浓度Eu(TTA)₃(TPPO)₂/EVA对单晶硅太阳能电池EQE的影响^[29]

Fig.17 EQE of a c-Si solar cell and two cells with different concentrations of Eu(TTA)₃(TPPO)₂ complex in EVA^[29]

最佳掺杂浓度。

当使用掺杂浓度分别为1.3%和2.7%(w/w)的Eu(TTA)₃(TPPO)₂/EVA作为下转换材料涂覆在单晶硅太阳能电池上,EQE在紫外光区域呈现出约19%的改善,并且在可见光谱中的EQE没有减少,且不同掺杂浓度之间的增益差距很小。

如图18所示,分别以掺杂浓度为0.8%(w/w)的[EuL₃]/EVA和[TbL₃]/EVA作为下转换材料涂覆于硅基太阳能电池上表明,电池在320 nm附近的EQE

增加了约 15%, 这之前使用具有相似透射特性的 $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}]/\text{EVA}$ 薄膜 (0.3% (w/w)) 的下转换性能相似。然而, 在 $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}]$ 的情况下观察到增加到 400 nm, 而这里, 在 345 nm 之后明显减少, 这是由于在这些波长处缺少化合物的吸收。320 和 334 nm 的 EQE 可能会因为更高的配合物浓度而提高。有趣的是, $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Tb}(\text{III})$ 配合物在 EQE 中的响应非常相似, 尽管 2 种薄膜的量子产率不同。

2017 年 Ho 等^[30]阐述了使用旋涂膜技术将掺杂多种铕配合物的硅酸盐磷光体作为下转换层来提

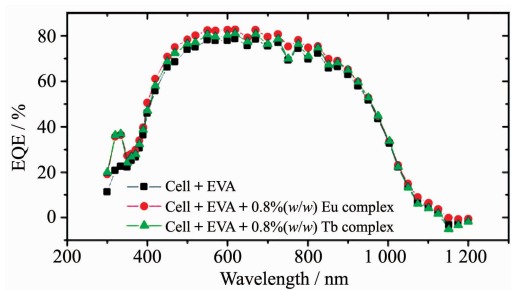


图 18 掺杂浓度为 0.8% 的 EuL_3/EVA 和 TbL_3/EVA 单晶硅太阳能电池 EQE 的影响^[29]

Fig.18 EQE of a c-Si solar cell and cells with doped 0.8% EuL_3 and 0.8% TbL_3 complexes in EVA^[29]

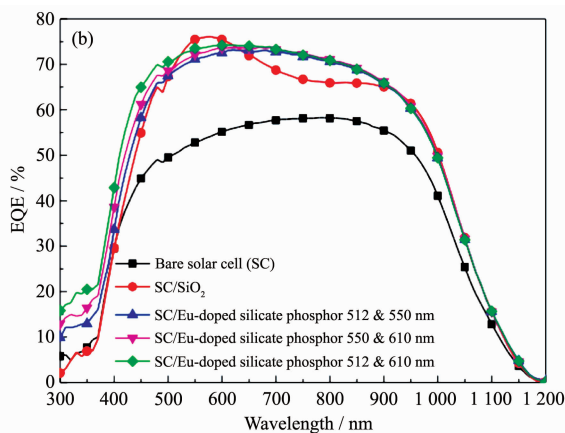
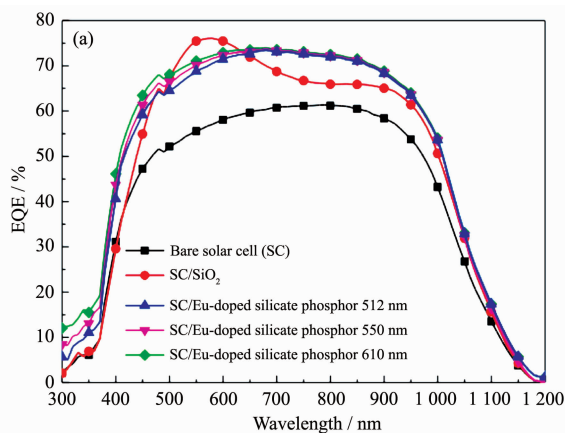


图 19 单组分 (a) 和双组分 (b) 下转换材料对单晶硅太阳能电池 EQE 的影响^[30]

Fig.19 External quantum efficiency (EQE) response of bare silicon solar cell, silicon solar cell with SiO_2 layer, and silicon solar cells with SiO_2 layer embedded with (a) one species and (b) two species of 3% (w/w) Eu-doped silicate phosphors^[30]

随着科技的不断创新, 环保、低能耗新型清洁能源逐渐涌现。近年来, 分子基光伏器件 (又称新一代太阳能电池) 研究领域取得了突破性进展。下转换材料在新一代太阳能电池中的应用, 除了通过光转换过程提高器件对辐射光子的利用效率外, 更注重下转换技术对器件稳定性的提升。尤其是在染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池中, 常用的电子传

高晶体硅太阳能电池光电转换效率的应用。他们还比较了各种掺杂 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物的发光材料组装电池的光反射率和外部量子效率。涂覆有 2 种 3% (w/w) 铕配合物掺杂的硅酸盐荧光体的晶硅太阳能电池实现光电转换效率 19.39% 的增强, 远高于有只有一种铕配合物掺杂的硅酸盐荧光体的电池转换效率 15.08% 的增强和没有铕配合物掺杂的具有相同硅酸盐层的参比电池表现出 8.51% 的转换效率的提高。如图 19 所示, 具有 SiO_2 层的电池和具有荧光体硅酸盐层的电池 EQE 响应以及光学反射率非常一致。在 300~470 nm 波长下, 硅酸盐荧光粉的 EQE 值高于仅有 SiO_2 层和参比电池的 EQE 值。这可以归因于铕配合物掺杂的磷光体颗粒的下转换效益。波长在 300~470 nm 之间的光子被磷光体颗粒吸收, 并转换成可见光谱 (480~610 nm) 内的光子, 这些光子在 p-n 结的耗尽区附近更容易被吸收, 产生更高的光电流。使用 2 种硅酸盐荧光粉作为下转换材料时, 在 512 nm 和 610 nm 呈现出双发射, 使得电池的 EQE 比仅使用一种荧光粉作为下转换材料的电池高。

输材料纳米二氧化钛具有光催化性能, 加速了染料和钙钛矿材料的降解。在这类新型太阳能电池中, 下转换材料的使用能够有效地将紫外光光子转换成可见光光子, 从而避免了紫外光诱导的二氧化钛光催化降解。这给下转换材料的发展带了新的机遇^[31]。

2011 年 Kim 等^[32]将带有羧酸基团的稀土铕发光配合物 (图 20a) 锚定在纳米二氧化钛表面, 以钪配

合物作为敏化剂制备的液态染料敏化太阳能电池(图 20b)。稀土铕配合物能够有效地抑制染料敏化剂分子之间的聚集,从而降低电荷复合、提高开路电压。此外,稀土铕配合物能够通过下转换过程提高染料敏化太阳能电池在紫外光区域的光电转换效率,从而提高光电流。

2014 年 Griffini 等^[33]采用掺杂有离子型稀土铕发光配合物 EuD_4TEA (图 21a)的含氟聚合物薄膜作为下转换材料应用于基于有机染料 D205(图 21b)的染料敏化太阳能电池中。染料敏化太阳能电池上层

下转换薄膜不仅能提高了器件在紫外区的光谱响应(图 22a),而且可以有效地避免紫外光辐射导致二氧化钛对染料的降解,进而提升了器件的稳定性(图 22b)。

2017 年 Jiang 等^[34]将二苯基菲咯啉稀土铕发光配合物/聚乙烯吡咯烷酮(掺杂浓度为 1.5%(w/w))作为下转换材料应用于钙钛矿太阳能电池中(图 23)。研究表明,掺杂稀土发光配合物的聚合物薄膜吸收紫外光后发射出可见光子被钙钛矿材料吸收,从而增强了器件在紫外光区域的光电响应。此外,由于

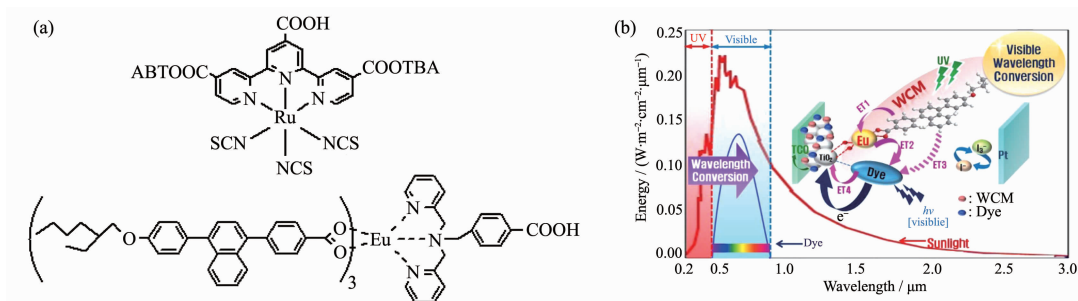


图 20 光敏剂钌配合物和稀土铕发光配合物的结构图 (a), 染料敏化太阳能电池结构及原理示意图 (b)^[32]

Fig.20 Chemical structure of Ru-Complex and Eu-complex (a), Schematic illustration explaining the structure and mechanism of dye-sensitized solar cells (b)^[32]

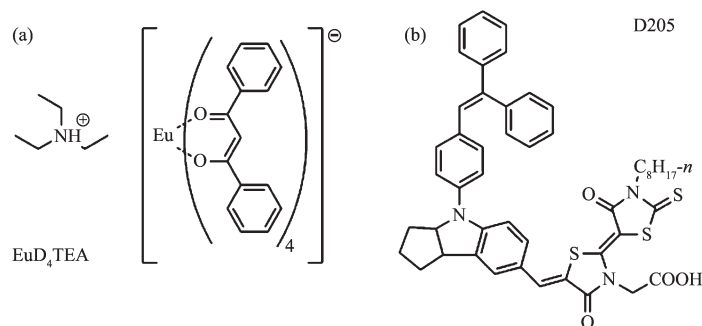
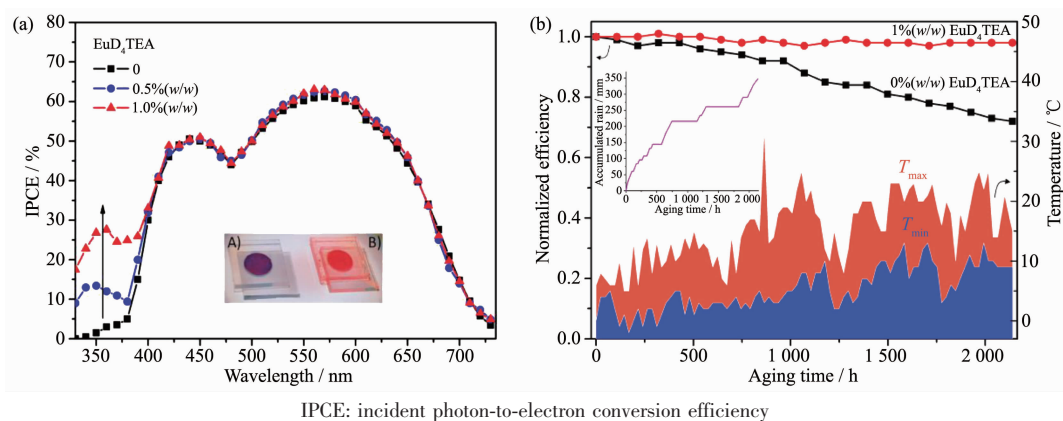


图 21 稀土铕发光配合物(a)和有机染料(b)的结构图^[33]

Fig.21 Chemical structure of Eu-complex EuD_4TEA (a) and organic dye D205 (b)^[33]



IPCE: incident photon-to-electron conversion efficiency

图 22 下转换薄膜对染料敏化太阳能电池 IPCE(a)和稳定性(b)的影响^[33]

Fig.22 Influence of Eu-complex based down conversion layer on the IPCE curves (a) and stability (b) of dye-sensitized solar cells^[33]

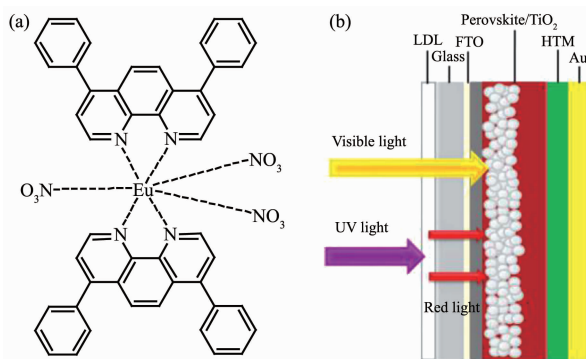
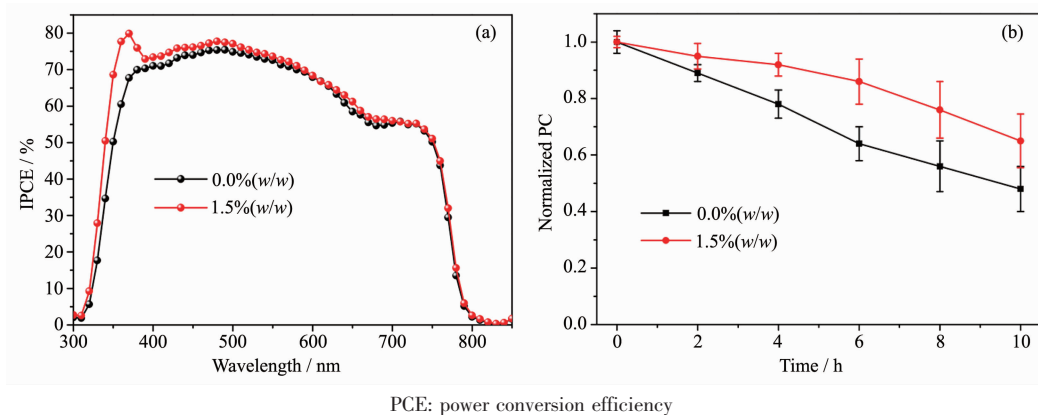


图 23 二苯基菲咯啉稀土铕发光配合物的结构图 (a), 下转换过程机制示意图 (b)^[34]

Fig.23 Chemical structure of Eu-complex (a), Schematic illustration explaining the mechanism of enhanced photoelectric performance of organometal halide perovskite solar cells by the transparent Eu-complex down conversion layer (b)^[34]



PCE: power conversion efficiency

图 24 下转换材料对钙钛矿太阳能电池 IPCE (a)和稳定性 (b)的影响^[34]

Fig.24 Influence of Eu-complex based down conversion layer on the IPCE curves (a) and stability (b) of perovskite solar cells^[34]

下转换材料对紫外光子的吸收,避免了电子传输层二氧化钛对钙钛矿材料的紫外光降解,因而提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性(图 24)。

3 总结与展望

下转换技术从概念的诞生,到理论模型的建立和材料的开发经历了数十年的发展,已取得了一系列研究进展。尤其是有机无机杂化发光功能配合物的应用不断提升下转换效率,得益于其分子结构及其光物理性质的调控。然而,下转换材料在太阳能电池的实际应用仍然存在一些问题和技術挑战,如下转换材料的效率和使用壽命、集成技术和成本、性价比等。如何开发高荧光量子产率且吸收光谱匹配的发光材料,减少光学损失,提高材料光、热及化学稳定性,降低生产成本将是推动下转换材料产业化应用的关键。通过分子设计构建荧光量子产率超过 100%的金属配合物(如采用光子劈裂技术)将是

未来材料开发的关键科学问题。当然,下转换材料的发展也存在新的机遇,尤其是钙钛矿太阳能电池的快速发展和可观的应用前景,以及其存在紫外辐射稳定性不足等因素,将为下转换材料的开发和应用提供新的研究空间。

参考文献:

- [1] Goetzberger A, Hebling C, Schock H W. *Mater. Sci. Eng. R*, **2003**,**40**(1):1-46
- [2] Perna F J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1996**,**41-42**:587-615
- [3] Czanderna A W, Pern F J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1996**,**43**(2):101-181
- [4] Strumpel C, McCann M, Beaucarne G, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**,**91**(4):238-249
- [5] Dexter D L. *Phys. Rev.*, **1957**,**108**(3):630-633
- [6] Piper W, deLuca J, Ham F. *J. Lumin.*, **1974**,**8**(4):344-348

- [7] Sommerdijk J, Bril A, de Jager A. *J. Lumin.*, **1974**,**8**(4):341-343
- [8] Sarka W G J H M V, Meijerinkb A, Schroppc R E I, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2005**,**87**(1/2/3/4):395-409
- [9] McIntosh K R, Lau Y G, Cottrell J N, et al. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **2009**,**17**(3):191-197
- [10] Yan B, Zhang H, Wang S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1998**,**33**(10):1517-1525
- [11] Klampaftis E, Ross D, McIntosh K R, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**,**93**(8):1182-1194
- [12] Liu J, Wang K, Zheng W, et al. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **2013**,**21**(4):668-675
- [13] Hovel H J, Hodgson R T, Woodall J M. *Sol. Energy Mater.*, **1979**,**2**(1):19-29
- [14] Kawano K, Arai K, Yamada H, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1997**,**48**(1/2/3/4):35-41
- [15] Maruyama T, Shinyashiki Y, Osako S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**,**56**(1):1-6
- [16] Srceek V, Slaoui A, Muller J C. *Thin Solid Films*, **2004**,**451-452**:384-388
- [17] Marchionna S, Meinardi F, Acciari M, et al. *J. Lumin.*, **2006**,**118**(2):325-329
- [18] Donne A L, Acciarri Y M, Narducci D. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **2009**,**17**(8):519-525
- [19] LI Cheng-Hui(李承辉), YOU Xiao-Zeng(游效曾), LIU Jian(刘建). *China Patent*, CN102503965A. 2012-06-20.
- [20] Slooff L H, Kinderman R, Burgers A R, et al. *J. Sol. Energy Eng.*, **2006**,**129**(3):272-276
- [21] Sark W, Meijerink A, Schropp R E I, et al. *Semiconductors*, **2004**,**38**(8):962-969
- [22] Sato S, Wada M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**,**43**(7):1955-1962
- [23] Latva M, Takalo H, Mikkala V M, et al. *J. Lumin.*, **1997**,**75**(2):149-169
- [24] Takalo H, Mikkala V M, Merio L. *Helv. Chim. Acta*, **1997**,**80**(2):372-387
- [25] Rothemund R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2014**,**120**:616-621
- [26] Wang T X, Yu B, Hu Z J, et al. *Opt. Mater.*, **2013**,**35**(5):1118-1123
- [27] Monzón-Hierro T, Sanchiz J, González-Pérez S, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**,**136**:187-192
- [28] González-Pérez S, Sanchiz J, González-Díaz B, et al. *Surf. Coat. Tech.*, **2015**,**271**:106-111
- [29] Fix T, Nonat A, Imbert D, et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2016**,**24**(9):1251-1260
- [30] Ho W J, Shen Y T, Liu J J, et al. *Nanomaterials*, **2017**,**7**(10):340(12 Pages)
- [31] Huang X Y, Han S Y, Huang W, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(1):173-201
- [32] Oh J H, Song H M, Eom Y K, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2011**,**32**(8):2743-2749
- [33] Griffini G, Bella F, Nisic F, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2014**,**5**(3):1401312
- [34] Jiang L, Chen W, Zheng J W, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(32):26958-26964