

doi: 10.3788/gzxb20164506.0616002

染料敏化太阳能电池 Eu^{3+} , Sm^{3+} 掺杂 TiO_2 下 转换光阳极的制备及性能

秦艺颖, 胡志强, 张普涛, 郝洪顺, 刘贵山

(大连工业大学 新能源材料研究所, 辽宁 大连 116034)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备了 Eu , Sm 共掺 TiO_2 粉体, 将其与 P25 复合, 制备了下转换光阳极, 用于染料敏化太阳能电池, 利用其下转换特性提高电池的光电性能. 用荧光光谱对粉体的发光性能进行表征, 荧光光谱显示: Eu , Sm 共掺 TiO_2 粉体受 463 nm 光激发可以发射 550~700 nm 的可见光, 具有下转换功能. 当 Eu^{3+} 的摩尔掺杂含量为 1%, Sm^{3+} 的摩尔含量为 0.5% 时, 制备的 Eu^{3+} , Sm^{3+} 共掺下转换光阳极, 短路电流达到 14.08 mA/cm², 与使用 Eu^{3+} 掺杂 TiO_2 的下转换光阳极电池相比, 提高了 32.08%, 转换效率也达到 5.29%.

关键词: 染料敏化太阳能电池; 溶胶-凝胶法; TiO_2 ; Eu^{3+} , Sm^{3+} ; 稀土元素; 下转换; 短路电流; 转换效率; 光电性能

中图分类号: TB321; TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)06-0616002-7

Synthesis and Properties of Eu^{3+} , Sm^{3+} -doped TiO_2 Down-conversion Photoanode for Dye-sensitized Solar Cells

QIN Yi-ying, HU Zhi-qiang, ZHANG Pu-tao, HAO Hong-shun, LIU Gui-shan

(Institute of New Energy Material, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China)

Abstract: Eu , Sm -codoped TiO_2 nanocrystals were synthesized by the sol-gel method, and the down-conversion photoanode were prepared with the matrix of P25 doped with the as-prepared Eu , Sm -codoped TiO_2 powders, which was introduced into the dye-sensitized solar cell. The photoelectric properties were enhanced due to the down-conversion feature of Eu , Sm -codoped TiO_2 . The luminescent properties of powders were characterized by the fluorescence spectroscopy. Fluorescence spectroscopy results indicate that the Eu , Sm -codoped TiO_2 powders possess down-conversion feature of converting ultraviolet light to 550~700 nm visible light exposed to 463nm ultraviolet light. The short circuit current density of the dye-sensitized solar cell with a photoanode doped with 1 mol% Eu^{3+} and 0.5 mol% Sm^{3+} reaches to 14.08 mA/cm², which is 32.08% higher than that with Eu^{3+} doped TiO_2 photoanode, and the efficiency is also reached to 5.29%.

Key words: Dye-sensitized solar cell; Sol-gel; TiO_2 ; Eu^{3+} , Sm^{3+} ; Rare earth elements; Down-conversion; Short circuit currents; Conversion; Photoelectric performance

OCIS Codes: 160.2100; 310.6860; 160.2540; 160.5690

0 引言

1991年, Grätzel^[1]等通过染料敏化纳米多孔 TiO_2 薄膜制成效率达到 7.1% 的太阳电池, 在染料敏化太

阳能电池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) 领域引起广泛关注. DSSC 主要以染料 N719 作为敏化剂^[2-3], 但以此敏化的电极对太阳光的有效吸收范围主要在可见光区, 很少吸收红外光或紫外光, 限制了 DSSC 的应

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (No. 2006AA05Z417) 和大连市科技平台建设项目 (No. 2010-354) 资助

第一作者: 秦艺颖 (1989-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为新能源材料. Email: qinyiyingsusan@126.com

导师 (通讯作者): 胡志强 (1956-), 男, 教授, 硕士, 主要研究方向为新能源材料、光电功能材料. Email: hzq@dlpu.edu.cn

收稿日期: 2015-11-24; 录用日期: 2016-02-29

<http://www.photon.ac.cn>

用.王育乔等^[4]用水热法制备了多壁纳米碳管/二氧化钛复合物,将其作为对电极材料用于 DSSC, 电池效率达到 6.47%;齐涛等^[5]以 TiCl_4 溶液浸泡处理的花状 SnO_2 , 制备了 TiO_2 包覆 SnO_2 光阳极, DSSC 的光电转化效率提高近 38%;Wang 等^[6]将 $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$ -ZnO 三元纳米片异质结构用于 DSSC, 光电效率达到 5.55%;Li 等^[7]制备了 $\text{TiS}_2/\text{PEDOT}:\text{PSS}$ 复合薄膜, 使 DSSC 光电效率达到 7.04%;Chou 等^[8]制备了 Li 掺杂 NiO 电极, 将其用于 DSSC, 短路电流相对提高了 24.7%;Rho 等^[9]用 SiO_2 量子点包覆 ($\text{SiO}_2/\text{QD}/\text{SiO}_2$) 纳米粒子作光吸收层, 将 DSSC 的电池效率从 3.92% 提高到 4.82%. 这些方法都提高了太阳电池的转换效率, 但未能直接改善 DSSC 对紫外光的利用问题.

稀土离子能够吸收高能量的短波长光, 发射出低能量的长波长光, 即具有下转换 (Down-Conversion, DC) 现象^[10], 利用稀土离子的下转换发光特性, 可以拓宽光谱响应范围, 增大光利用率. 近年来, 通过稀土离子转换作用提高光电效率也取得了一定的进展. Yao 等^[11]在 DSSC 中引入 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 阻挡层, 光电效率达到 5.13%;王辉利等^[12]将 Eu^{3+} 用于 DSSC, 光电转换效率提高了 17.7%. 何冬丽^[13]等研究发现 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 具有敏化作用, 两者的能量传递, 能明显增大 $\text{Eu}^{3+} \text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁发射强度. 如果利用 Sm 离子对 Eu 离子的敏化作用和两种稀土离子共掺后的光谱下转换作用, 将两种稀土离子共掺, 用于 DSSC, 可在很大程度上提高太阳光的利用率, 对于提高光电转换效率具有重要意义.

本文通过 Sol-Gel 法制备了具有下转换功能的 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺 TiO_2 粉体, 将其作为下转换光阳极用于 DSSC, 直接将紫外光转换为可见光, 拓宽了太阳能电池的光谱响应范围, 提高了光利用率, 从而可提高 DSSC 的光电效率.

1 实验

1.1 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 纳米粉体的制备

用溶胶凝胶法制备了不同摩尔稀土掺杂含量的 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 纳米粉体, 具体过程为: 按化学计量比称取 Eu_2O_3 (99.99%), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (99.9%), 加入 0.2 mL 硝酸、2 mL 去离子水、8 mL 冰醋酸, 磁力搅拌得到稀土硝酸盐溶液. 将 5 mL 钛酸丁酯均匀分散到 5 mL 无水乙醇中, 加入 2 mL 冰醋酸搅拌 30 min 得到钛酸丁酯溶液. 将稀土溶液逐滴加入钛酸丁酯溶液中, 磁力搅拌 1.5 h, 形成稳定溶胶. 60 °C 水浴加热后得到凝胶, 将凝胶 80 °C 烘干, 500 °C 煅烧 3 h, 得到 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米粉体.

1.2 DSSC 复合下转换光阳极的制备及电池的组装

依次用蒸馏水、氢氧化钠、无水乙醇超声清洗掺氟

的 SnO_2 导电玻璃 (FTO 导电玻璃) 各 30 min. 适量的钛酸丁酯、二乙醇胺和无水乙醇磁力搅拌 5 min 后, 向其中逐滴加入适量蒸馏水, 磁力搅拌 30 min, 制得稳定的溶胶, 用旋涂法将其涂在 FTO 表面, 80 °C 烘干后, 放于马弗炉中 500 °C 煅烧 30 min, 冷却至室温备用.

将制备的 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 纳米粉体与质量分数为 70% 的商用 TiO_2 (P25) 混合于研钵中, 标号 S1, S2, S3, S4, S5, S6, 未掺 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 纳米粉体的 P25 标号 S0 用作对比. 分别于 S0-S6 中滴加一定量的去离子水、冰乙酸及曲拉通 X100 (OP 乳化剂) 研磨至粘稠状, 得到复合浆料, 并用丝网印刷法将其涂抹于 FTO 基片上, 自然晾干后于马弗炉中 500 °C 煅烧 30 min, 冷却至室温后, 将其在 0.5 mmol/L 的 N719 染料中浸泡 12 h 后取出, 用乙醇冲洗, 自然晾干, 得到复合光阳极 W0-W6. 最后以 KI/I_2 为电介质, 铂电极为对电极组装电池, 用于实验室测试.

1.3 测试与表征

对 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 样品进行 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) (D/Max-3B)、X 射线能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) (X-Max50) 测试, 分析纳米晶体结构、组成. 荧光光谱仪 (LS55, Perkin-Elmer 公司) 测试发光粉体的激发和发射光谱. 太阳光模拟器 (SSA50, Photo Emission Tech. INC) 测试电池的光电性能.

2 结果与讨论

2.1 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体的 XRD、EDS 分析

图 1 为稀土掺杂粉体与纯 TiO_2 的 XRD 谱图. 如图所示, 谱图中的 2θ 角 25.42°, 37.95°, 48.19°, 54.01°, 55.16°, 62.84° 分别对应锐钛矿型 TiO_2 的 (101), (004), (200), (105), (211) 和 (204) 晶面, 掺杂后粉体没有其他杂峰出现, 所有的峰与锐钛矿型 TiO_2 (PDF # 21-1272) 的衍射峰一致, 说明掺杂未改变 TiO_2 晶型. 另外, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 掺杂后的 TiO_2 晶型结构出现了很小程度的宽化, 可能是因为 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 的离子半径分别约为 0.095 nm、0.096 nm, 半径大小介于 Ti^{4+} (0.069 nm) 和 O^{2-} (0.14 nm) 离子半径之间, Eu^{3+} 、

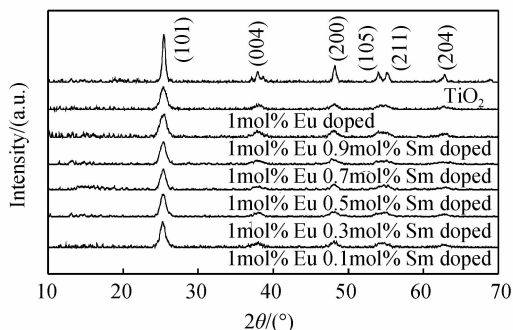


图 1 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 粉体的 X 射线衍射谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ powders

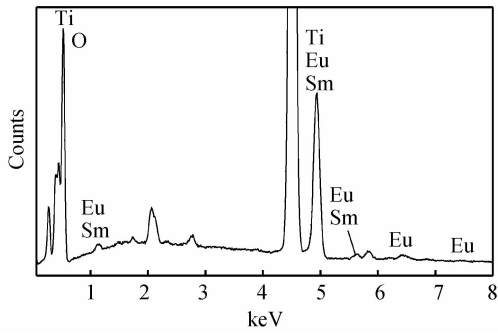


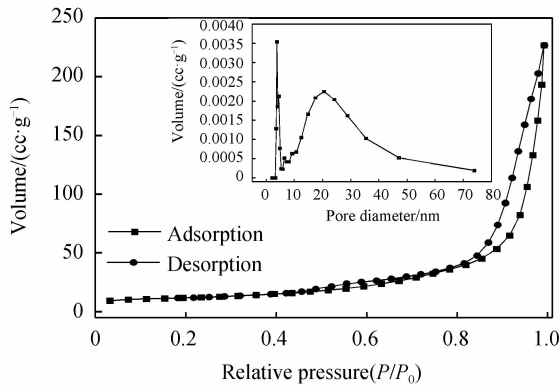
图 2 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体的 EDS 谱

Fig. 2 EDS spectrum of $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ powders

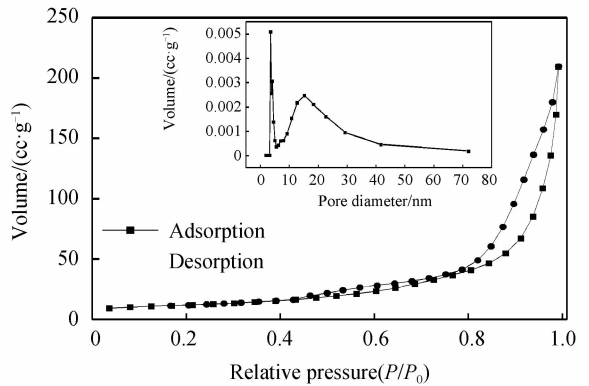
Sm^{3+} 有可能进入 TiO_2 晶格的间隙或取代晶格 Ti^{4+} 的位置,扩大 TiO_2 的晶胞空间,该过程需要消耗一部分能量,晶体生长受到抑制,从而出现小程度的宽化. X 射线衍射并未检测到 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 的特征衍射峰,而在 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 掺杂 TiO_2 粉体的 EDS 谱(图 2)中可以清晰地看到除 Ti、O 元素外的 Eu、Sm 元素的特征峰,说明 Eu、Sm 元素已成功掺入 TiO_2 中.

2.2 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 复合 P25 纳米粉体的孔隙特征

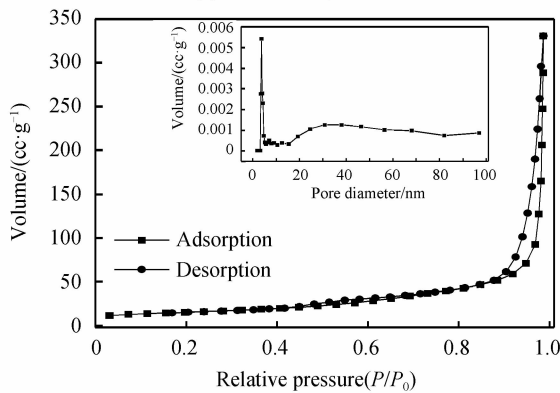
对 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 复合 70wt% P25 纳米粉体进行了氮气吸附脱附测试,分析样品的孔径分布. 图 3 (a) ~ (e) 为 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}$,



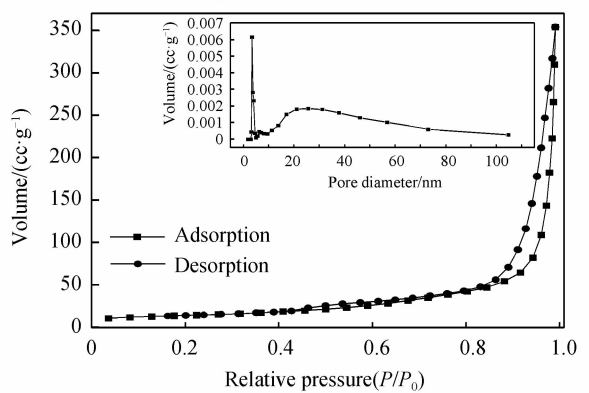
(a) 1mol% Eu^{3+} , 0.1mol% Sm^{3+}



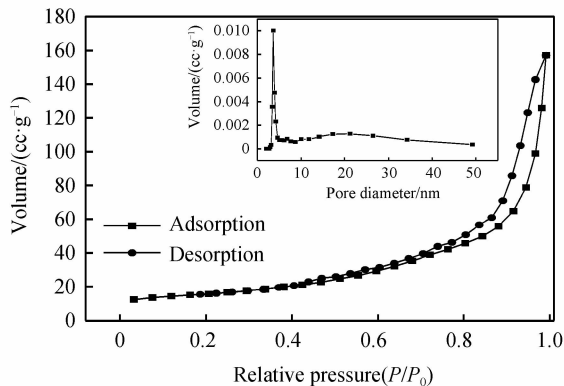
(b) 1mol% Eu^{3+} , 0.3mol% Sm^{3+}



(c) 1mol% Eu^{3+} , 0.5mol% Sm^{3+}



(d) 1mol% Eu^{3+} , 0.7mol% Sm^{3+}



(e) 1mol% Eu^{3+} , 0.9mol% Sm^{3+}

图 3 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 掺杂 P25 纳米粉体的吸附脱附曲线

Fig. 3 Adsorption-desorption isotherms of $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ doped with P25

$x \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 复合 70wt%P25 纳米粉体的吸附脱附曲线(内嵌图为孔径分布曲线). 从图 3(a)~(e) 可以看出, 所有样品的孔径尺寸在 2~50 nm 之间, 均为介孔材料^[14], 将其用于 DSSC 光阳极中, 有利于提高染料吸收及光电性能.

2.3 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体的荧光性能

图 4 为 $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, x\text{mol}\%$ 粉体的荧光光谱图. 在 613 nm 的监测波长下, $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体的吸收光谱如图 4(a). 从图中可以看到 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (414 nm) 以及 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (463 nm) 能级跃迁^[15-17], 且在 463 nm 处吸收峰最强. 同时, 还发现掺入 Sm^{3+} 后的粉体在 405 nm 处出现明显吸收峰, 对应 $\text{Sm}^{3+} {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ 能级跃迁^[18]. 激发光谱的谱线中包含 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 两种离子跃迁谱线, 表明了从 Sm^{3+} 向 Eu^{3+} 的能量传递的存在. 图 4(b) 是波长 463 nm 的光激发下, $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体的发射光谱. 图中 590、613、700 nm 处的发射峰分别对应 $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=1, 2, 4$) 能级跃迁^[19-21], 554、646 nm 处的发射峰分别对应 $\text{Sm}^{3+} {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}, {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 能级跃迁^[22]. 从图中可以看出, Sm^{3+} 的掺入能增强 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射强度, 说明 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 有敏化作用, 可实现 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 的能量传递, 而且 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体的发射光谱强度, 随着 Sm^{3+} 掺杂浓度的增

加而增大, 当 Sm^{3+} 掺杂摩尔分数达到 0.5% 时, 发光强度达到最大, 随后减弱, 是因为发生了浓度猝灭^[23]. 荧光光谱结果表明 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体具有下转换功能, Sm 离子在一定掺杂范围内对 Eu 离子具有敏化作用. 可以推测, 使用 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体制备的下转换光阳极可以拓宽光谱响应范围, 增大光利用率, 从而提高 DSSC 的光电转化效率.

2.4 下转换发光机理

根据 Xin^[18]、Lin^[24] 等研究的 Sm^{3+} 向 Eu^{3+} 的能量传递过程, $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 能级跃迁机理如图 5. 位于基态 ${}^6\text{H}_{5/2}$ 能级上的 Sm^{3+} 离子通过基态吸收, 吸收 463nm 的光子, 跃迁到 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级, ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的离子发生无辐射弛豫到 ${}^4\text{G}_{5/2}$ 能级, 由于 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2}$ 能级与 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0$ 能级非常接近, 更容易产生共振能量传递^[16]. 因此 Sm^{3+} 从 ${}^4\text{G}_{5/2}$ 能级跃迁到 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}, {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 能级, 发射 570 nm 和 646 nm 的光子到基态的同时, ${}^4\text{G}_{5/2}$ 能级上的能量传递到 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0$ 能级, Eu^{3+} 发生 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_4$ 能级跃迁, 发射 590、613、700 nm 的光子. 由于 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2}$ 能级比 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0$ 能级高, Eu^{3+} 向 Sm^{3+} 的能量逆传递很难进行, 因此 Sm^{3+} 能敏化 Eu^{3+} .

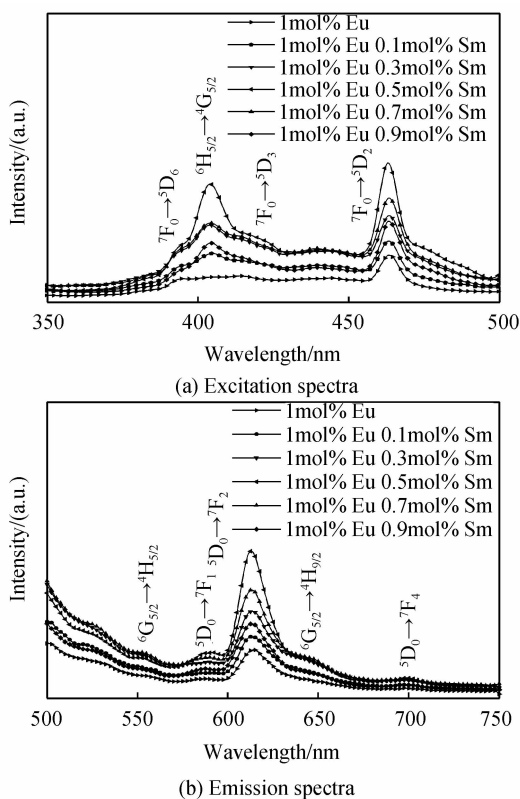


图 4 $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 下转换粉体的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ down-conversion powders

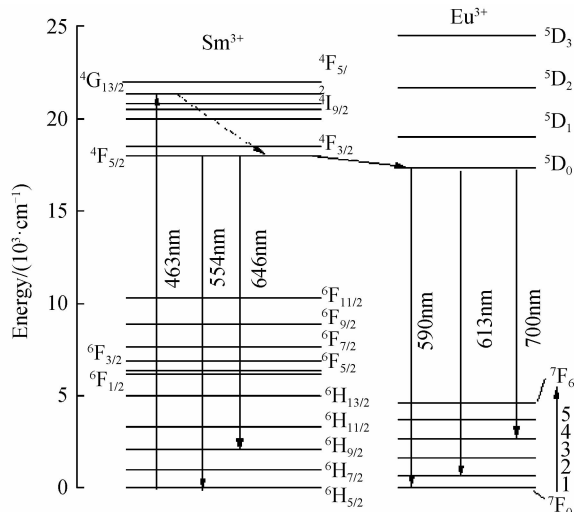


图 5 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 中 Sm^{3+} 向 Eu^{3+} 能量传递机理
Fig. 5 Schematic diagram of energy levels of Sm^{3+} and Eu^{3+} in the $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphors

2.5 下转换复合光阳极的光电性能

在模拟太阳光下, 测试复合下转换光阳极 W0-W6 的光电性能. 开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)、光电转换效率(η)等 DSSC 光电性能参量, 如表 1. 图 6 为光电流密度-电压曲线. 图 7 为短路电流密度、光电效率与 Sm^{3+} 掺杂量的关系曲线. 综合图 7 和表 1 可以看出, 掺杂稀土后 DSSC 的光电性能与纯 P25 光阳极相比有所提高, 随着 Sm^{3+} 掺杂量的增加, 短路电流和光电效率呈先增加后下降趋势, 当 Sm^{3+} 掺杂量达到 0.5 mol% 时, Sm^{3+} 敏化 Eu^{3+} 荧光强度最高,

两者共掺制备的下转换光阳极短路电流密度和光电转换效率均达到最大值,与单掺 Eu^{3+} 的下转换光阳极相比短路电流提高了 32.08%。这是因为:一方面, Huang^[25] 等发现, Eu^{3+} 修饰的 TiO_2 电极可以减小光生电子与空穴的复合,因此短路电流密度提高;另一方面,两种稀土离子的共掺具有光谱下转换作用,能将紫外光转化为染料 N719 可以有效吸收的可见光,增大了对入射光的吸收强度,光生电子增加,电子传输加快^[26],导致光电流密度增大,由于 Sm 离子在一定掺杂范围内对 Eu 离子具有敏化作用,其敏化强度先增加后下降,对光的转换利用率也会相应的增加或下降,最终导致短路电流先增加后下降,提高了 DSSC 光电效率。

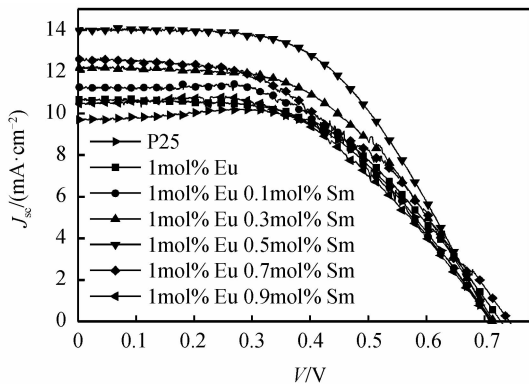


图 6 $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 光阳极的 J - V 曲线
Fig. 6 J - V curves of DSSC based on $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, x \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$

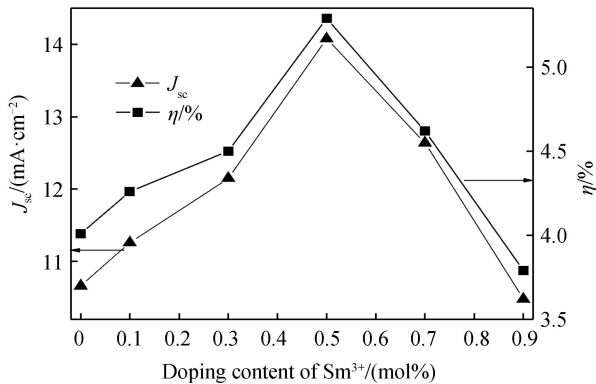


图 7 光电转换效率(η)、短路电流(J_{sc})与掺杂 Sm^{3+} 含量的关系曲线

Fig. 7 Dependence of η , J_{sc} on the doping content of Sm^{3+}

表 1 复合光阳极 W0-W6 的光电性能参量

Table 1 Properties parameters of W0-W6 DSSC

| Sample | V_{oc}/V | $J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | FF | $\eta/\%$ |
|--------|------------|---|------|-----------|
| W0 | 0.71 | 9.73 | 0.57 | 3.91 |
| W1 | 0.73 | 10.66 | 0.53 | 4.01 |
| W2 | 0.72 | 11.26 | 0.53 | 4.50 |
| W3 | 0.73 | 12.15 | 0.52 | 4.79 |
| W4 | 0.71 | 14.08 | 0.53 | 5.29 |
| W5 | 0.74 | 12.64 | 0.49 | 4.62 |
| W6 | 0.74 | 10.48 | 0.52 | 3.79 |

为研究复合下转换光阳极对紫外光的响应情况,利用紫外滤光片,测定在紫外光($24 \text{ mW}/\text{cm}^2$)照射下掺杂 $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, \text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5\text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 与 P25 制备的 DSSC 的光电流密度-电压曲线,如图 8. 其中掺杂 $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5 \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 的 DSSC 光伏参量为: $J_{sc}=0.61 \text{ mA}/\text{cm}^2, V_{oc}=0.59 \text{ V}, \text{FF}=0.60$ 和 $\eta=0.22\%$; 掺杂 $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ 的 DSSC 光伏参量为: $J_{sc}=0.56 \text{ mA}/\text{cm}^2, V_{oc}=0.58 \text{ V}, \text{FF}=0.60$ 和 $\eta=0.20\%$; 纯 P25 制备的 DSSC 光电参量为: $J_{sc}=0.45 \text{ mA}/\text{cm}^2, V_{oc}=0.60 \text{ V}, \text{FF}=0.62$ 和 $\eta=0.17\%$. 结果表明,光电流密度和光电转换效率都相应提高,说明使用复合下转换光阳极能将紫外光转换为染料可吸收的可见光,增大了光电流密度,从而提高 DSSC 的光电转换效率. 掺杂 $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5 \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 的 DSSC 的光电性能比掺杂 $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ 的 DSSC 的光电性能更好,这是因为 Sm^{3+} 离子对 Eu^{3+} 离子的敏化作用,有利于进一步提高光利用率。

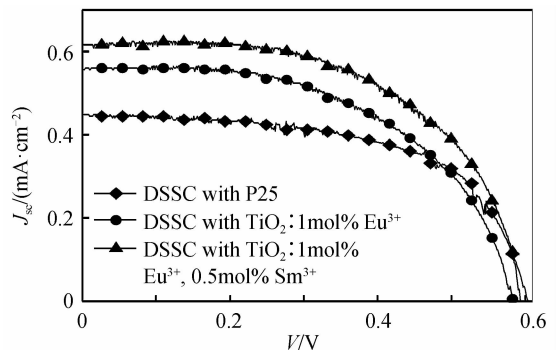


图 8 纯 P25, 掺杂 $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5 \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 光阳极的电流-电压曲线

Fig. 8 J - V curves of DSSC with P25, $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ and $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5 \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ dopant

另外,从图 9 可以看出,在 $300 \sim 800 \text{ nm}$ 波长范围内,在 P25 中掺入一定量的稀土掺杂下转换粉体后,入

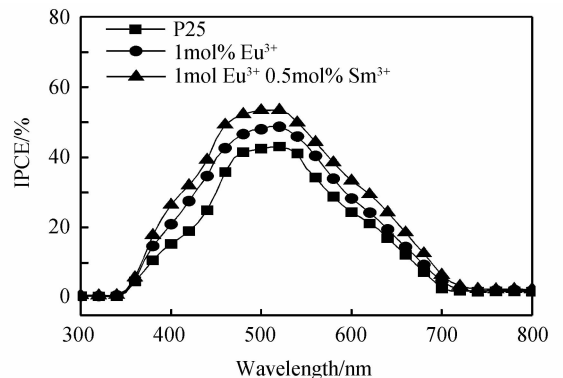


图 9 纯 P25, 掺杂 $\text{TiO}_2 : 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5 \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 光阳极的 IPCE 曲线

Fig. 9 IPCE curves of DSSC with P25, $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ and $\text{TiO}_2 : 1 \text{mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5 \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ dopant

射单色光子-电子转化效率(Incident Photon to Current Conversion Efficiency, IPCE)值相对较高,掺杂 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5 \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 纳米粉体的电池 IPCE 值最高。这是因为两种稀土离子的共掺具有光谱下转换作用,拓宽了光谱响应范围,间接提高了 N719 对光的利用率,所以掺杂稀土下转换粉体后,IPCE 值相对较高。由于 Sm 离子对 Eu 离子具有敏化作用,有利于进一步提高光利用率,因此掺杂 $\text{TiO}_2 : 1 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}, 0.5 \text{ mol}\% \text{Sm}^{3+}$ 纳米粉体的电池 IPCE 值最高,DSSC 的短路电流达到最大值 $14.08 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

3 结论

用溶胶-凝胶法制备了纳米 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 下转换粉体,并与 P25 复合制备了具有下转换功能的 DSSC 光阳极。结果表明, $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 粉体具有下转换功能,将其用于 DSSC,可拓宽电池的光谱响应范围; Sm^{3+} 在一定掺杂范围内对 Eu^{3+} 具有敏化作用,增大了 $\text{Eu}^{3+} \text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁发射强度,有效增大了光利用率;当 Eu^{3+} 的摩尔分数为 1%, Sm^{3+} 的摩尔分数为 0.5% 时制备的复合下转换光阳极,短路电流达到最大值 $14.08 \text{ mA}/\text{cm}^2$,转换效率也提高到 5.29%。

参考文献

[1] O'REGAN B, GRATZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, **353**: 737-740.

[2] GRATZEL M. Engineering of a novel ruthenium sensitizer and its application in dye-sensitized solar cells for conversion of sunlight into electricity [J]. *Inorganic Materials*, 2005, **44** (2): 178-180.

[3] GRATZEL M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells [J]. *Inorganic Materials*, 2005, **44** (20): 6841-6851.

[4] WANG Yu-qiao, WANG Pan-pan, LU Jing, *et al.* Dye-sensitized solar cells based on MWCNT/ TiO_2 counter electrode and thiolate/disulfide non-iodine redox couple [J]. *Acta Physico-Chemical Sinica*, 2015, **31**(3): 448-456.
王育乔,王盼盼,卢静,等.基于 MWCNT/ TiO_2 对电极和硫醇盐/二硫化物非碘氧化还原电对的染料敏化太阳能电池性能 [J]. *物理化学学报*, 2015, **31**(3): 448-456.

[5] QI Tao, ZHANG Yong-chao, SHI Hai-ying, *et al.* Preparation of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ photoanode and its effect on the property of DSSC [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **44**(10): 2848-2851.
齐涛,张永超,石海英,等. TiO_2 包覆 SnO_2 光阳极的制备及其对 DSSC 性能的影响 [J]. *人工晶体学报*, 2015, **44**(10): 2848-2851.

[6] WANG Y F, ZHAO W X, LI X F, *et al.* Engineered interfacial and configuration design of double layered $\text{SnO}_2 @ \text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoplates ternary heterostructures for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, **151**: 399-406.

[7] LI C T, LEE C P, LI Y Y, *et al.* A composite film of $\text{TiS}_2/\text{PEDOT:PSS}$ as the electrocatalyst for the counter electrode in dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(47): 14888-14896.

[8] CHOU C S, KUO Y T, JHANG J W, *et al.* Bi-functional lithium doping in dye-sensitized solar cells [J]. *Solar Energy*, 2014, **109**(1): 111-117.

[9] RHO W Y, CHOI J W, LEE H Y, *et al.* Dye-sensitized solar cells with silica-coated quantum dot-embedded nanoparticles used as a light-harvesting layer [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**(38): 910-913.

[10] NIE Ming-qi, HU Zhi-qiang, ZHANG Lin-an, *et al.* The preparation of $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ down-conversion film and its application in dye-sensitized solar cell [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(12): 1216003.
聂铭岐,胡志强,张临安,等. $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ 下转换薄膜的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用 [J]. *光子学报*, 2014, **43**(12): 1216003.

[11] YAO N, HUANG J, KE F, *et al.* Enhanced light harvesting of dye-sensitized solar cells with up/down conversion materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, **154**: 273-277.

[12] WANG Hui-li, NIE Ming-qi Q, HAO Hong-shun, *et al.* Preparation of $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ down-conversion film and its application in dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Luminescence*, 2014, **35**(10): 1182-1187.
王辉利,聂铭岐,郝洪顺,等. $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ 下转换薄膜的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用 [J]. *发光学报*, 2014, **35**(10): 1182-1187.

[13] HE Dong-li, LU Shu-chen, QU Xiu-rong, *et al.* Preparation of nanocrystalline $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ and the sensitization of Sm^{3+} to Eu^{3+} characteristic emission [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, **34**(2): 171-177.
何冬丽,吕树臣,曲秀荣,等. $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 纳米晶的制备及 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 特征发射的敏化作用 [J]. *发光学报*, 2013, **34**(2): 171-177.

[14] YANG Hua-ming, ZHANG Hua, OU-YANG Jing, *et al.* Research progress on fractal characterization of mesoporous materials [J]. *Journal of Function Materials*, 2005, **36**(4): 495-502.
杨华明,张花,欧阳静,等. 介孔材料分形表征的研究进展 [J]. *功能材料*, 2005, **36**(4): 495-502.

[15] ZHAO Cong, MENG Qing-yu, SUN Wen-jun. Luminescence properties of Eu^{3+} doped CaMoO_4 micron phosphors [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, **64**(10): 107803.
赵聪,孟庆裕,孙文军. Eu^{3+} 掺杂 CaMoO_4 微米荧光粉发光性质的研究 [J]. *物理学报*, 2015, **64**(10): 107803.

[16] CHEN Ai-min, WANG Jing, BO Ying-ying, *et al.* Synthesis, characterization and photoluminescence properties of hierarchical $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ flower-like microspheres [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **31** (8): 1548-1554.
陈爱民,汪晶,薄盈盈,等. 多级结构 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 花状微球的制备、表征及其发光性能 [J]. *无机化学学报*, 2015, **31**(8): 1548-1554.

[17] VISHWAKARMA A K, JHA K, JAYASIMHADRI M, *et al.* Red light emitting $\text{BaNb}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor for solid state lighting applications [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **46**(5): 97 - 101.

[18] XIN M, ZHAOHUI H, MINGHAO F, *et al.* Energy transfer from Sm^{3+} to Eu^{3+} in red-emitting phosphor $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ for solar cells and near-ultraviolet white light-emitting diodes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**(12): 6060-6065.

[19] HU Yuan, XIA Hai-ping, ZHANG Li. Emission properties of Eu-doped nano- $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ powders by ultrasonic atomization and co-precipitation method [J]. *Acta Photonica*

- Sinica, 2011, **40**(11): 1646-1651.
- 胡元, 夏海平, 张丽. 超声喷雾共沉淀法制备的 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米粉体发光特性[J]. 光子学报, 2011, **40**(11): 1646-1651.
- [20] SARAF R, SHIVAKUMARA C, BEHERA S, *et al.* Photoluminescence, photocatalysis and Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} -activated layered BiOCl phosphors[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(6): 4109-4120.
- [21] SARAF R, SHIVAKUMARA C, BEHERA S, *et al.* Synthesis of Eu^{3+} -activated BiOF and BiOBr phosphors: photoluminescence, Judd - Ofelt analysis and photocatalytic properties [J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(12): 9241-9254.
- [22] MIAO J, SU J, WEN Y, *et al.* Preparation, characterization and photoluminescence of Sm^{3+} doped NaGdF_4 nanoparticles [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, (636): 8-11.
- [23] YANG Zhi-ping, LIANG Xiao-shuang, ZHAO Yin-hong, *et al.* Preparation and luminescence properties of reddish-orange phosphors $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_9)_2:\text{Sm}^{3+}$ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(3): 0316002.
- 杨志平, 梁晓双, 赵引红, 等. 橙红色荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:\text{Sm}^{3+}$ 的制备及发光性能表征[J]. 光子学报, 2014, **43**(3): 0316002.
- [24] LIN H, YANG D, LIU G, *et al.* Optical absorption and photoluminescence in Sm^{3+} and Eu^{3+} doped rare-earth borate glasses [J]. *Journal of Luminescence*, 2005, **113**(1-2): 121-128.
- [25] HUANG J H, HUNG P Y, HU S F, *et al.* Improvement efficiency of a dye-sensitized solar cell using Eu^{3+} modified TiO_2 nanoparticles as a secondary layer electrode[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(31): 6505-6511.
- [26] LIANG Lin-yun, DAI Song-yuan, HU Lin-hua, *et al.* Effect of TiO_2 particle size on the properties of electron transport and back-reaction in dye-sensitized solar cells [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(2): 1338-1343.
- 梁林云, 戴松元, 胡林华, 等. TiO_2 颗粒尺寸对染料敏化太阳能电池内电子输运特性影响研究[J]. 物理学报, 2009, **58**(2): 1338-1343.