



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104009111 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201410230120.0

(56)对比文件

(22)申请日 2014.05.28

CN 101055899 A, 2007.10.17, 全文.

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 赵敏

申请公布号 CN 104009111 A

(43)申请公布日 2014.08.27

(73)专利权人 中山大学

地址 510006 广东省广州市番禺区大学城
外环东路132号

(72)发明人 王彪 钱艳楠 牛营营 高森沛

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 陈卫

(51)Int.Cl.

H01L 31/054(2014.01)

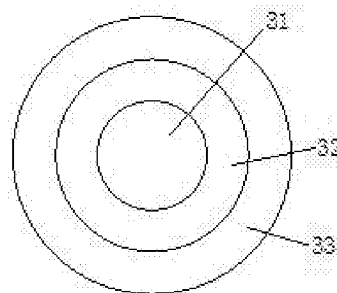
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

用于太阳能电池的核-壳纳米晶及其太阳能电池结构

(57)摘要

本发明涉及太阳能电池的技术领域,更具体地,涉及用于太阳能电池的核-壳纳米晶及其太阳能电池结构。用于太阳能电池的核-壳纳米晶,其中,包括内核和包覆在内核外的壳层,所述内核为稀土离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,所述壳层为与内核相同或不同的稀土离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶。太阳能电池结构,包括依次层叠的电池板、绝缘层、转换发光层以及发射层,所述转换发光层由用于太阳能电池的核-壳纳米晶制成。本发明全光谱核-壳纳米晶采用核-壳结构,实现上转换和下转换发光层结合于一体,吸收和利用全光谱太阳光,并应用于太阳能电池中。同时,壳层纳米晶通过修饰内核纳米晶的表面缺陷及与内核层稀土离子之间的能量传递过程来提高上/下转换发光效率。



1. 用于太阳能电池的核-壳纳米晶, 其特征在于, 包括内核和包覆在内核外的壳层, 所述内核为 Er^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶, 所述壳层为与内核不同的 Tm^{3+} 、 Eu^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶。

2. 根据权利要求1所述的用于太阳能电池的核-壳纳米晶, 其特征在于: 所述的壳层至少设有两层, 最靠近内核的壳层为第一层。

3. 根据权利要求2所述的用于太阳能电池的核-壳纳米晶, 其特征在于: 所述的壳层设有两层, 由内向外依次为内核、第一壳层以及第二壳层, 所述第一壳层和第二壳层均为与内核不同的 Tm^{3+} 、 Eu^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶。

4. 根据权利要求3所述的用于太阳能电池的核-壳纳米晶, 其特征在于: 所述的第一壳层为 Tm^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶。

5. 根据权利要求3所述的用于太阳能电池的核-壳纳米晶, 其特征在于: 所述的第二壳层为 Eu^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶。

6. 一种太阳能电池结构, 其特征在于, 包括依次层叠的电池板、绝缘层、转换发光层以及发射层, 所述转换发光层由权利要求1至5任一项所述的用于太阳能电池的核-壳纳米晶制成。

用于太阳能电池的核-壳纳米晶及其太阳能电池结构

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池的技术领域,更具体地,涉及用于太阳能电池的核-壳纳米晶及其太阳能电池结构。

背景技术

[0002] 太阳能光伏发电的研究和发展是当今国际社会共同关注的研究热点,它利用半导体界面的光生伏特效应将可再生的绿色太阳光能直接转换为电能,成为解决传统化石能源面临的储量枯竭及对环境严重污染的有效途径之一。太阳能电池是光伏发电技术的关键元件,可将太阳光能直接转换为电能,是一种大有前途的新型电源,其发展十分迅速,具有永久性、清洁性和灵活性三大优点,同时应用市场规模逐步扩大。然而,由于半导体材料自身能隙的限制,太阳能电池只能吸收可见太阳光,短波长紫外光和长波长近红外光不能被太阳能电池吸收和利用,而是作为无用的热能浪费掉了,这就限制了太阳能电池的光-电转换效率。例如,市场上大量生产的单晶硅太阳能电池,由于硅半导体禁带宽度($\sim 1.1\text{eV}$)的限制,太阳光谱中波长大于 1100nm 的近红外光不能被吸收和利用,导致其光-电转换效率仅仅约为15%左右。因此,在全光谱范围内吸收和利用太阳光能及高效率地将吸收的太阳光转换为电能成为太阳能电池研究领域迫切需要解决的问题。

[0003] 利用稀土离子的能级跃迁和光谱特性可以拓展太阳能电池的光谱响应范围,从而提高光-电转换效率。三价稀土离子(如 Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 等)内壳层 $4f$ 电子在同一组态内不同能级之间发生跃迁时,通过上转换和下转换机制将吸收的紫外光和近红外光转换为可见光。上转换纳米材料是指具有将两个低能量光子转变为一个高能量光子的能力,并且其基本单元的颗粒或晶粒尺寸在一维上小于 100nm 。下转换纳米材料则是指粒径大小低于 100nm 的粉体并具有吸收高能量光子转变为低能量光子的能力。然而,稀土离子掺杂纳米颗粒的表面缺陷具有很大的振动能量会增大稀土离子能级之间的无辐射跃迁几率,从而降低上/下转换发光效率。

[0004] 为了使太阳能电池充分利用太阳光谱,科学家提出将稀土离子掺杂上/下转换材料应用于太阳能电池中,将短波长紫外光和长波长近红外光转变为可被太阳能电池直接吸收和利用的可见光。Gibart课题组首次提出了将 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺上转换材料应用于双面GaAs太阳能电池的概念;T. Trupke等人以Shockley-Queisser模型为基础,在不影响原太阳能电池电学和结构特性的前提下,将上/下转换材料应用于太阳能电池上,通过计算预测上转换太阳电池在聚光和非聚光条件下的光-电转换效率极限分别为63.2%和47.6%,而下转换太阳电池的极限效率为38.6%;A. Shalav等人将 $\text{Er}^{3+}:\text{NaYF}_4$ 上转换材料放置在双面硅太阳电池的背面,首次通过实验实现了将上转换材料应用于太阳能电池的设想。实验发现,在激发功率为 5.1mW 的 1523nm 激发光激发下,太阳能电池的内量子效率和外量子效率分别为3.8%和2.5%;F. Lahoz利用 Ho^{3+} 离子单掺氟氧玻璃陶瓷作为上转换发光层将 1170nm 近红外光转换成 650nm 的可见红光和 910nm 近红外光。随后的研究中,他们开发了双层上转换材料, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺玻璃陶瓷和 Er^{3+} 离子掺杂材料分别吸收 1170nm 和 1540nm 近红外光,并转换为

可见光;X.D. Zhang等人在非晶硅太阳能电池中结合了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{NaYF}_4$ 纳米晶,使电池的短路电流密度从 $16\text{mA}/\text{cm}^{-2}$ 增大至 $17\text{mA}/\text{cm}^{-2}$;J. de Wild等人报道了上转换材料使非晶硅太阳能电池在28mW功率的980nm波长激光激发下,电池的最大电流达到了6.2mA;G.B. Shan等人将六边形 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{NaYF}_4$ 纳米片直接放置在染料敏化电池极板的底部,使电池的光电流和光-电转换效率均提高了10%左右;H.Q. Wang等人在P3HT:PCBM有机电池中加入了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ 上转换荧光粉,在975nm激发光照射下,上转换发光效率为0.19%和上转换光电流密度为 $16.5\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$;Z.Q. Li等人则将 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}:\text{NaYF}_4$ 纳米棒修饰的电极应用于非晶硅太阳能电池中,使光电流增大了72倍左右。为了进一步扩展对太阳光谱的利用率,科学家提出将上转换和下转换发光层结合于一体的设想,以期在获得全光谱太阳能电池的基础上可以进一步简化太阳能电池的结构。S.K. Singh等人制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ 荧光粉(平均粒径约为35nm)作为内核层为将980nm近红外光转换为上转换红、绿和蓝光, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ 有机络合物则通过下转换机制将紫外光(355nm)转换为可被吸收的红光。研究表明,充分的利用太阳光谱和高效率的上/下转换发光是新一代上/下转换太阳能电池的研究关键。将上转换和下转换层结合于一体无疑可以更加有效的提高太阳能电池的光-电转换效率,并且具有简化上/下转换太阳能电池结构的潜力。因此,上/下转换核-壳纳米材料由于可以高效率的实现光-光转换和具有吸收和利用全光谱太阳光能的能力,必将成为能源领域中最有研究价值的热点。

发明内容

[0005] 本发明为克服上述现有技术所述的至少一种缺陷,提供用于太阳能电池的核-壳纳米晶,能够拓宽吸收光谱范围和提高吸收效率。

[0006] 进一步的,提供一种太阳能电池结构,能够将紫外光、近红外光等转换为可被吸收的可见光,拓宽吸收光谱范围。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:用于太阳能电池的核-壳纳米晶,其中,包括内核和包覆在内核外的壳层,所述内核为稀土离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,所述壳层为与内核相同或不同的稀土离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶。

[0008] 基质材料是影响上转换和下转换发光效率的又一个重要因素,铌酸锂(LiNbO_3)材料特殊的结构可为稀土离子发光提供载体。 LiNbO_3 集电光、声光、铁电、压电和非线性光学于一体,被称为“非线性光学硅”。 LiNbO_3 的多功能性为开辟集成性、微小器件创造了充分的条件,作为上/下转换核-壳纳米晶的基质材料应用于太阳能电池中也将简化电池结构方面带来其他基质材料无法比拟的优势。目前,由于稀土离子掺杂 LiNbO_3 材料($\text{RE}:\text{LiNbO}_3$)可以有有效的将稀土离子的光学性能和 LiNbO_3 基质材料的非线性光学性能结合在一起,科学家对 $\text{RE}:\text{LiNbO}_3$ 材料的光学性能进行了大量的研究。稀土离子在 LiNbO_3 基质材料中,通过上转换和下转换过程发射的波长几乎覆盖了整个可见光范围。这就为人们将 $\text{RE}:\text{LiNbO}_3$ 核-壳纳米晶应用于太阳能电池中奠定了基础。

[0009] 核-壳结构是指由一种纳米材料通过化学键或其他作用力将另一种纳米材料包裹起来形成的纳米尺度的有序组装结构。上/下转换核-壳纳米晶的内核和壳层之间可以互相补充各自的不同,也可以将内外两层纳米晶的光学性质结合于一体,为实现高效率全光谱的光-光转换层提供了良好的条件。本发明用于太阳能电池的核-壳纳米晶采用核-壳结

构,即在内核纳米晶的表面包覆一层或多层稀土离子掺杂的纳米晶,实现上转换和下转换发光层结合于一体,通过稀土离子的上/下转换技术将紫外光和近红外光转换为可被太阳能电池吸收的可见光,吸收和利用全光谱太阳光,并应用于太阳能电池中。同时,壳层纳米晶通过修饰内核纳米晶的表面缺陷及与内核层稀土离子之间的能量传递过程来提高上/下转换发光效率。

[0010] 可选地,所述壳层至少设有两层,最靠近内核的壳层为第一层。

[0011] 优选地,所述壳层设有两层,由内向外依次为内核、第一壳层以及第二壳层,所述第一壳层和第二壳层均为与内核不同的稀土离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶。

[0012] 进一步地,所述内核为 Er^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,吸收1550nm近红外太阳光转换为上转换红绿光。

[0013] 进一步地,所述第一壳层为 Tm^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,吸收2000nm近红外光转换为上转换蓝光。

[0014] 进一步地,所述第二壳层为 Eu^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,吸收292nm、323nm、363nm及397nm紫外光通过下转换转换为可见红光和绿光。

[0015] 一种太阳能电池结构,包括依次层叠的电池板、绝缘层、转换发光层以及发射层,所述转换发光层由所述的用于太阳能电池的核-壳纳米晶制成。

[0016] 当光照射时,可见光直接被电池板吸收,而不能被电池板吸收的紫外光和近红外光则直接依次穿过电池板和绝缘层被转换发光层吸收转换,具体为其中的核-壳纳米晶作用,通过上/下转换将紫外光和近红外光转换为可被电池板吸收的可见光并传递至发射层,最后发射层将转换得到的可见光传递至电池板被吸收。

[0017] 与现有技术相比,有益效果是:本发明用于太阳能电池的全光谱核-壳纳米晶采用核-壳结构,即在内核纳米晶的表面包覆一层或多层稀土离子掺杂的纳米晶,实现上转换和下转换发光层结合于一体,通过稀土离子的上/下转换技术将紫外光和近红外光转换为可被太阳能电池吸收的可见光,吸收和利用全光谱太阳光,并应用于太阳能电池中。同时,壳层纳米晶通过修饰内核纳米晶的表面缺陷及与内核层稀土离子之间的能量传递过程来提高上/下转换发光效率。

[0018] 本发明制备一系列高效率上/下转换发光核-壳纳米晶,并将其应用于太阳能电池结构中,充分利用全光谱太阳能,简化电池结构,使太阳能电池的光-电转换效率超过Shockley-Queisser极限。利用稀土离子的上/下转换发光技术将短波长紫外光和长波长红外光转换为可被太阳能电池直接吸收的可见光。高效率全光谱核-壳纳米晶的设计和研究将为新一代上/下转换太阳能电池的研制提供新思路和新方法。

附图说明

[0019] 图1是本发明太阳能电池结构的示意图。

[0020] 图2是本发明用于太阳能电池的核-壳纳米晶的示意图。

具体实施方式

[0021] 附图仅用于示例性说明,不能理解为对本专利的限制;为了更好说明本实施例,附图某些部件会有省略、放大或缩小,并不代表实际产品的尺寸;对于本领域技术人员来说,

附图中某些公知结构及其说明可能省略是可以理解的。附图中描述位置关系仅用于示例性说明,不能理解为对本专利的限制。

[0022] 如图1至图2所示为本发明太阳能电池结构的实施例,如图1所示,包括依次层叠的电池板10、绝缘层20、转换发光层30以及发射层40,其中,转换发光层30由用于太阳能电池的核-壳纳米晶制成。

[0023] 本实施例中,如图2所示,用于太阳能电池的核-壳纳米晶包括内核31和包覆在内核31外的第一壳层32和第二壳层33,内核31为稀土离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,第一壳层32和第二壳层33均为与内核31不同的稀土离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶。

[0024] 其中,内核31为 Er^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,吸收1550nm近红外太阳光转换为上转换红绿光;第一壳层32为 Tm^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,吸收2000nm近红外光转换为上转换蓝光;第二壳层33为 Eu^{3+} 离子掺杂 LiNbO_3 纳米晶,吸收355nm紫外光通过下转换转换为可见红光和绿光。

[0025] 实验证明,当全光谱照射时,均能被电池板10吸收。

[0026] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

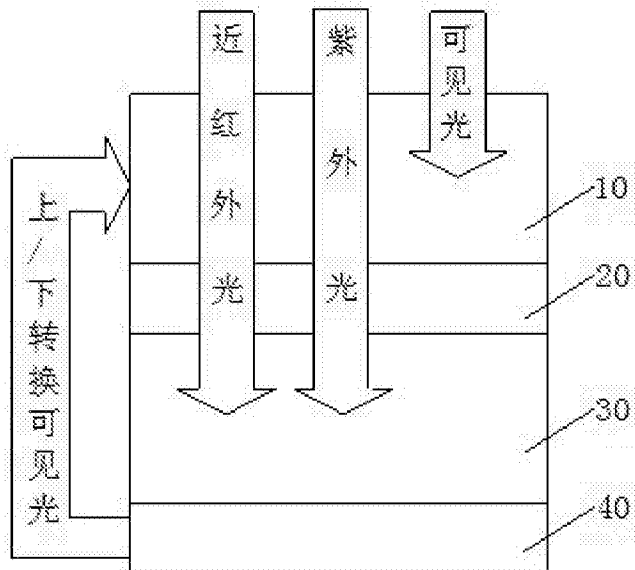


图1

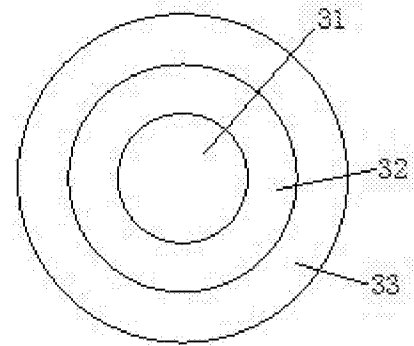


图2