

基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的荧光集光太阳能光伏器件

闫森¹, 张义², 鲍骏^{1,3}, 张宁宁¹,
张峰¹, 孙松¹, 高琛^{1,3}

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029; 2. 四川农业大学理学院, 四川雅安 625014;
3. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 安徽合肥 230026)

摘要: 荧光集光太阳能光伏器件作为分布式能源发电装置, 具有集成到建筑物的潜力, 并且可以在没有冷却和追踪系统的情况下实现高聚光比, 从而降低光伏发电成本. 胶体量子点被认为是一种优异的荧光集光太阳能光伏器件荧光材料, 但自吸收问题仍然阻碍了量子点荧光集光太阳能光伏器件效率的提高. 通过简单易操作的配体辅助再沉淀技术合成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点, 并由注射法制得尺寸为 $78\text{ mm} \times 78\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 的荧光集光太阳能光伏器件. 通过优化材料合成, 减少了量子点材料吸收和发射光谱之间的交叠, 进而抑制了光波导传输过程的自吸收损失. 器件光伏性能测试结果表明, 所制作的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件光学效率为 24.5%, 光电转换效率达到 3.4%, 在光伏建筑一体化中具有潜在的应用前景.

关键词: 荧光集光太阳能光伏器件; 钙钛矿; 量子点; 自吸收; 光伏建筑一体化

中图分类号: TK513.1 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2019.04.005

引用格式: 闫森, 张义, 鲍骏, 等. 基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的荧光集光太阳能光伏器件[J]. 中国科学技术大学学报, 2019, 49(4): 290-296.

YAN Sen, ZHANG Yi, BAO Jun, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite quantum dots integrated in luminescent solar concentrators[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2019, 49(4): 290-296.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite quantum dots integrated in luminescent solar concentrators

YAN Sen¹, ZHANG Yi², BAO Jun^{1,3}, ZHANG Ningning¹, ZHANG Feng¹,
SUN Song¹, GAO Chen^{1,3}

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;
2. College of Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China;
3. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Luminescent solar concentrators (LSCs) have the potential to be integrated into buildings, which can serve as distributed energy generation units and achieve a high concentrating ratio without the traditional cooling and tracing systems. Colloidal quantum dots (QDs) are promising candidates as emissive chromophores in LSCs, but self-absorption loss is still a hindrance to the enhancement of the

收稿日期: 2018-04-20; **修回日期:** 2018-05-22

基金项目: 中国科学院能量转换材料重点实验室 (PECL2017K002), 国家自然科学基金 (U1632273), 中国科学院重点项目 (CX343000001) 资助.

作者简介: 闫森, 男, 1992年, 硕士生. 研究方向: 新概念太阳能电池. E-mail: yansen@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 高琛, 博士/教授. E-mail: cgao@ustc.edu.cn

efficiency of QD-LSCs. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite QDs were synthesized by ligand-assisted reprecipitation (LARP) technique that is low cost and convenient for scale-up fabrications. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite QD solution was used to fabricate a relatively large size LSC with a dimension of $78\text{ mm} \times 78\text{ mm} \times 7\text{ mm}$. By optimizing synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite QDs, absorption and emission spectra were tuned to minimize the overlap, thus reducing self-absorption losses in waveguide transmission. Thanks to the suppressed reabsorption, the LSC with a dimension of $78\text{ mm} \times 78\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ fabricated from $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite QDs exhibited an optical efficiency as high as 24.5% and a power conversion efficiency of 3.4%. It shows that $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite QDs as suitable emitters could be excellent candidates for efficient large-area LSCs in future building-integrated photovoltaics.

Key words: luminescent solar concentrator; perovskite; quantum dot; self-absorption; building-integrated photovoltaics

0 引言

荧光集光太阳能光伏器件 (luminescent solar concentrators, LSCs) 被认为是一种非常有潜力降低光伏发电成本的技术, 其概念是在 20 世纪 70 年代由 Goetzberger 和 Weber 提出的^[1-2]. 由荧光材料、透明光波导介质及太阳能电池组成的荧光集光太阳能光伏器件, 是通过把荧光材料掺杂或者旋涂到透明石英玻璃或者其他聚合物的方式制成的^[3-4]. 荧光材料吸收入射太阳光产生的荧光, 经全反射由光波导介质传输至侧面耦合的太阳能电池, 进而被太阳能电池转化为电能, 从而实现了将大面积太阳光聚集到小面积太阳能电池的目标^[5-6], 其工作原理如图 1 所示. 与传统聚光太阳能电池相比, 荧光集光太阳能光伏器件既能吸收直射太阳光, 也能吸收环境中的散射光, 因此无需昂贵的追踪系统; 另外, 长波段的光能透过器件, 因此也不需要复杂的冷却系统. 由于器件的透明性和色彩可调整性, 荧光集光太阳能光伏器件可被应用到建筑中, 从而实现光伏建筑一体化.

荧光材料要吸收太阳光、发射荧光并且避免传播过程中的能量损失, 因此荧光材料性能的好坏决定了器件效率的高低^[7]. 目前, 许多荧光材料被应用到荧光集光太阳能光伏器件, 包括有机荧光染料和量子点材料. 早期香豆素类和茛菪生物类等有机染料被应用到荧光集光太阳能光伏器件. 例如, Fluorescence Yellow CRS040 (香豆素类) 和 Lumogen F Red305 (茛菪生物类) 被应用到基于砷化镓太阳能电池的荧光集光太阳能光伏器件中, 获得了 7.1% 的光电转换效率^[8]. 但是有机染料的缺陷明显, 包括吸收光谱窄、自吸收严重等问题.

除了有机荧光染料, 量子点材料因为其优越的性能, 包括吸收和发射波段可调、宽吸收波段、更好

的光稳定性等, 近年来在荧光集光太阳能光伏器件中应用较多. 传统无机量子点吸收和发射波段交叠较大, 导致量子点荧光集光太阳能光伏器件存在严重自吸收损耗. 为了减少量子点荧光染料自吸收损耗, 通过离子掺杂或者核壳结构改良的量子点被应用到了荧光集光太阳能光伏器件中^[10,12-13]. Li 等^[4]把 CdSe/CdZnS 量子点应用到标准玻璃上, 从而制得 $9\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 大尺寸的荧光集光太阳能光伏器件, 并且减少了自吸收带来的能量损失. Erickson 等^[14]把 Mn^{2+} 掺杂到 ZnSe/ZnS 进而制得荧光集光太阳能光伏器件, 通过减少吸收和发射波段之间的交叠来减少自吸收损耗. 尽管这些荧光波段在可见光范围的量子点展现出了小的吸收和发射光谱交叠, 但由于这类量子点较窄的吸收波段和相对严苛的反应条件, 限制了其在光伏领域的广泛应用.

近红外量子点也是一种在荧光集光太阳能光伏器件中应用较多的荧光材料, 比如 PbS/CdS 和 CuInSeS/ZnS 等. Zhou 等^[15]报道了大斯托克斯位移的近红外 PbS/CdS 量子点, 并把它应用到荧光集光太阳能光伏器件来提高器件的效率. Meinardi 等^[5]合成了吸收范围达到 1000 nm 的 CuInSeS/ZnS 量子点, 解决了荧光集光太阳能光伏器件吸收波段窄、颜色深等问题. 然而近红外发射量子点仍然存在严重自吸收和氧化退化等问题.

最近, 有机无机钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ (M 是金属, 典型的是 Pb; X 是卤化物, 典型代表是 Cl、Br 和 I) 量子点材料也引起了广泛的关注. 在 2009 年, 铅卤化物钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 第一次被应用到太阳能电池中, 并获得了 3.8% 的转换效率^[19], 从这以后, 有机无机杂化钙钛矿材料受到了越来越多的关注. 除了作为优异的钙钛矿太阳能电池材料, 它也被认为是一种优良的荧光集光太阳能光伏器件荧光材料. 利用有机无机钙钛矿量子点荧光材料制作荧

光集光太阳能光伏器件具有以下优点:吸收和发射波段可调^[20]、吸收系数大^[9]、合成方法简单. 早期报道中, Nikolaidou 等^[7]调研了基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3-x\text{Cl}_x$ 尺寸为 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的一系列荧光集光太阳能光伏器件, 其光学效率在 $15\%\sim 29\%$ 之间. 但量子点吸收和发射波段有明显的交叠, 使得侧面荧光光谱有大约 10 nm 的红移, 这样的红移对于 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的小尺寸器件, 会引起较大自吸收能量损失. 对于大尺寸的荧光集光太阳能光伏器件, 自吸收在光波导传输过程中可能会多次发生, 因此即使很小的自吸收, 也可能对荧光集光太阳能光伏器件效率有较大影响. 迄今, 关于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点材料在荧光集光太阳能光伏器件应用的报道较少. 本课题组长期从事荧光集光太阳能光伏器件的研究, 在新型荧光材料、器件结构设计及制备工艺等方面开展了一系列工作^[3, 22-23]. 在本文中, 我们通过配体辅助再沉淀技术合成了吸收和发射波段交叠小的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点, 并制得荧光集光太阳能光伏器件. 利用侧面荧光光谱验证了荧光集光太阳能光伏器件弱自吸收特性, 并测得器件在模拟光源下的 $I-V$ 曲线, 进而计算得到器件的光学效率以及光电转换效率, 从而评估了器件的整体性能.

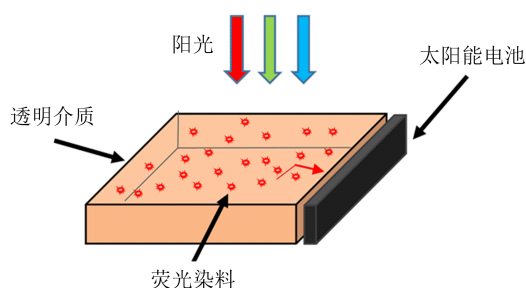


图 1 荧光集光太阳能光伏器件结构原理图

Fig. 1 Schematic diagram of LSC

1 实验部分

1.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的合成与表征

1.1.1 实验试剂

碘化铅(PbI_2 , 99.9%)、甲胺(CH_3NH_2 , 质量分数 33% 在无水乙醇中)、氢碘酸(HI, 质量分数 48% 在水中)、油酸(OA, 化学纯)、油胺(OA, 化学纯)、无水乙醇(分析纯)、二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)、甲苯(C_7H_8)均购于国药试剂.

1.1.2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的合成

首先, 使用甲胺和氢碘酸反应合成甲胺. 将 10 mL 溶于无水乙醇的甲胺溶液搅拌, 随后向其

中加入 10 mL 氢碘酸溶液, 并使其冷却至 $0\text{ }^\circ\text{C}$. 经过 2 h 的搅拌后, 在 0.1 MPa 压力和 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下蒸发溶剂. 其后用乙醚洗去残留在沉淀表面的溶剂, 3 次清洗之后放在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空环境下干燥 5 h , 得到了甲胺碘.

胶体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点是按照配体辅助再沉淀技术(LARP)合成的^[24]. 在一个典型的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点合成过程中, 将 0.16 mmol 甲胺碘和 0.2 mmol 碘化铅溶解于 5 mL 二甲基甲酰胺中, 依次加入 0.5 mL 油酸和 $100\text{ }\mu\text{L}$ 油胺反应以形成前驱液. 反应充分之后, 取 0.2 mL 前驱体溶液, 将其滴入到剧烈搅拌的 10 mL 甲苯溶液中. 在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下在 7000 r/min 的离心机上离心 10 min , 经过沉淀物的去除, 从而得到了暗红色胶体溶液.

为了避免样品快速退化降解, 量子点样品的制备是在手套箱里完成的. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的固体粉末通过在加热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的磁力搅拌加热器上快速蒸发残余有机溶剂获得.

1.1.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的表征

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点相结构通过 X 射线衍射仪(XRD)来表征. 仪器型号为荷兰菲利普公司生产的 X'Pert. 使用铜靶, 扫描速度 $0.05^\circ/\text{s}$, 2θ 角扫描范围是 $20^\circ\sim 60^\circ$.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的形貌和尺寸采用透射电镜(TEM)观察. 仪器型号为日本电子株式会社制造的 JEM-2100F 透射电镜. 先把合成的量子点溶液沉积到镀有碳膜的铜网上, 然后放入电镜内观察得到形貌和尺寸图像.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点吸收光谱在日本岛津公司制造的型号为 DUV-SOLID3700 的紫外可见光红外分光光度计上测定, 波长扫描范围 $200\sim 1000\text{ nm}$.

发射光谱在法国 HORIBA Jobin Yvon 公司制造的型号为 LUOROLOG-3-TAU 的稳态荧光光谱仪上测定. 激发光源采用的是 450 W 氙弧灯, 红外探测器采用的是冷却 InGaAs, 激发波长为 405 nm .

1.2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件的制作与表征

1.2.1 实验材料

实验中使用商用单晶硅太阳能电池(短路电流为 181 mA , 开路电压为 0.599 V , 填充因子为 0.691), 尺寸大小为 $78\text{ mm}\times 78\text{ mm}\times 7\text{ mm}$, 标准光源下光电转换效率 13.7% (偏低的光电转换效率是由于太阳能电池在切割过程小部分损坏导致的).

78 mm×78 mm×3 mm 的石英玻璃为透明平板介质,折射率 $n=1.532$,透光率达到 91% 以上,购自福鑫玻璃公司;玻璃密封胶,购自西卡材料公司;紫外固化胶 UV-3129,购自 XSSS 公司;无水乙醇、正己烷为分析纯,购于国药试剂;去离子水为实验室自制,电导率 $0.1 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。

1.2.2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点荧光集光太阳能光伏器件的制作

首先,将 78 mm×7 mm 单晶硅太阳能电池正负极焊接 2 mm 宽的导线,引出太阳能电池的正负极。其次,将太阳能电池接收荧光的表面涂上一定量的紫外固化胶 UV-3219,并置于荧光光波导平板侧面。随后,使用紫外线固化灯持续照射紫外胶 24 h,从而把太阳能电池固定在光波导平板侧面。固化完成后,把 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点溶液通过上表面的小孔注射到夹层结构中,并用玻璃胶封住小孔,即获得了荧光集光太阳能光伏器件,制作过程如图 2 所示。

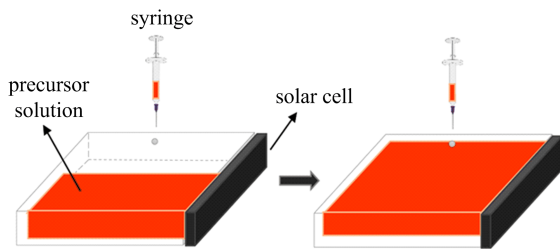


图 2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件制作过程原理图

Fig. 2 Schematic diagram of fabricating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite QD-LSC

1.2.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件的表征

侧面荧光光谱实验如图 7 所示,光源选择功率为 10 mW 激光器,激发波长为 405 nm,光纤探头用于收集到达侧面耦合太阳能电池的荧光,利用 S3000_vis 光纤光谱仪处理采集的光谱数据。光源垂直照射于器件表面,光源从光纤探头处作为起始点向光波导相对侧边移动,移动步长为 1 cm,光源每移动 1 cm 光纤光谱仪记录 1 次侧面荧光光谱。为了防止杂散光对测量结果产生影响,使用不透明的黑胶带覆盖除光纤探头所在位置以外的其他侧面区域。

同其他太阳能设备一样,荧光集光太阳能光伏器件也是为了产生电能,因此我们也研究了荧光集光太阳能光伏器件的光伏性能,测得荧光集光太阳能光伏器件 $I-V$ 曲线,并计算得到器件转换效率。在 AM1.5(Oriel Sol 3A,光功率密度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$)

模拟太阳光垂直照射下,采用 Keithley 2400 数字源表记录荧光集光太阳能光伏器件光伏参数,从而获得短路电流、开路电压、最大输出功率、填充因子等,并与相同测试条件下的单晶硅太阳能电池比较,得到荧光集光太阳能光伏器件的光电转换效率和光学效率。

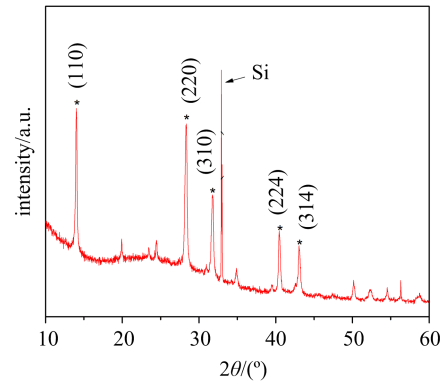


图 3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点 XRD 衍射图

Fig. 3 XRD pattern of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite QDs

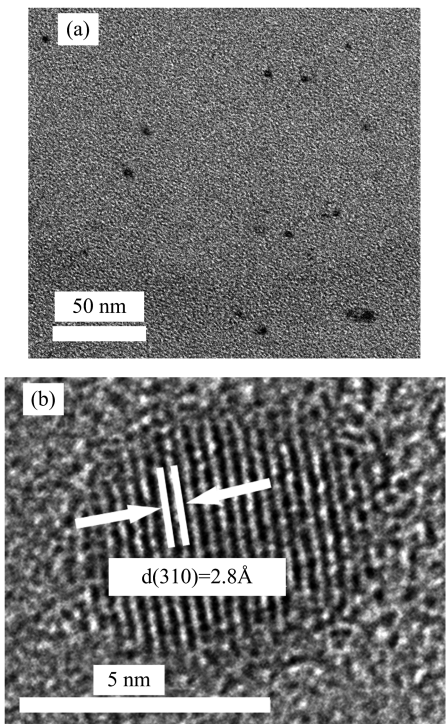


图 4 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点 TEM 图,

(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点 HRTEM 图

Fig. 4 (a) TEM image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ QDs, and

(b) HRTEM image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ QDs

2 结果与讨论

2.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的微结构

实验合成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点 X 射线衍射结果如图 3 所示。图中在 $2\theta=14.0^\circ$ 、 28.4° 、

31.8°、40.5°、43.0°处出现的衍射峰,分别对应于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的(110)、(220)、(310)、(224)、(314)面,与标准卡片一致.因为使用的是Si衬底,所以能从图中看到明显的Si衍射峰.HRTEM图像(图4(b))晶面间距2.8 Å对应于(310)晶向,这与XRD结果一致,揭示 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 样品具有良好的三维结构,也证实了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的形成.图4(a)显示了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点在透射电子显微镜(TEM)下的形貌图像.图5为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点尺寸统计分析图,从中得出量子点的粒径为 $6.0\text{nm}\pm 1.3\text{nm}$,小尺寸量子点避免了光波导传播过程中散射带来的能量损失.

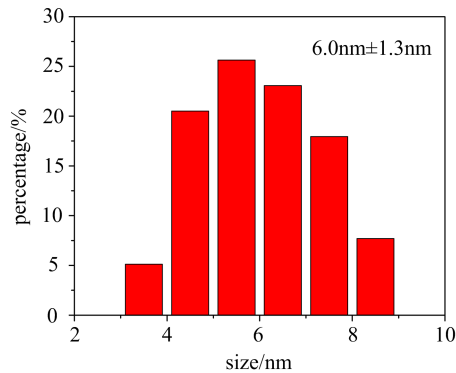


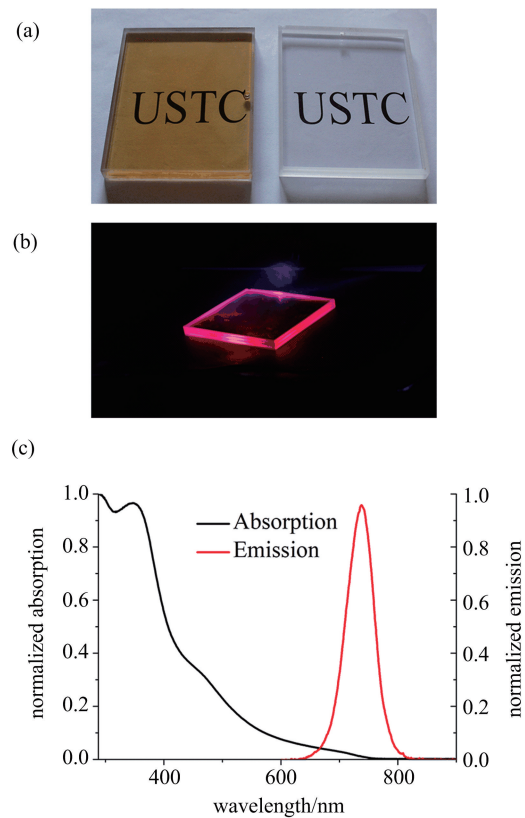
图5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点尺寸统计分析图

Fig. 5 Statistical analysis on particle sizes of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite QDs

2.2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的吸收、荧光光谱表征

为了评估 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点在荧光集光太阳能光伏器件中的性能,将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点溶液注射到石英板夹层中从而制得了尺寸为 $78\text{mm}\times 78\text{mm}\times 7\text{mm}$ 的器件.图6(a)显示了注射量子点溶液前后未贴太阳能电池器件在日光下的对比照片,其中左边有量子点溶液的器件在日光下呈现出浅棕色.在紫外灯照射(图6(b))的黑暗环境中,器件边缘有明显的红色发光,这表明荧光集光太阳能光伏器件具有显著的集光效应.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的吸收和发射光谱图如图6(c)所示,从中可以看出, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点的吸收范围覆盖了太阳光谱的大部分波段,发射峰在738 nm附近,其半高宽(FWHM)为60 nm. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点发射光谱的范围,处在单晶硅太阳能电池外量子效率较高的区域,这样使得大部分再发射荧光可以被利用.吸收和发射谱结果表明, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点具有比



(a) 注射溶液前后侧面未贴太阳能电池的器件前后对比照片;(b) 黑暗环境中,在紫外灯激发下,侧面有粉红色荧光的器件图片;(c) 归一化的吸收和发射谱

图6 荧光集光太阳能光伏器件显著集光效应图

Fig. 6 The significant concentrating effect of the waveguide light in the LSC plate

较小的吸收和发射波段重叠,可以降低光波导传输过程中的自吸收损失.

2.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件的自吸收评估

重新发射的荧光需要传输很长的距离才能到达侧面耦合的太阳能电池,因此处理自吸收问题对于提高荧光集光太阳能光伏器件效率是一个严峻的挑战.为了评估荧光在传输过程中自吸收的强弱,我们使用光纤光谱仪进行了侧面荧光光谱实验,测量装置工作原理图如图7(a)所示.把波长为405 nm激光固定在装置顶部,垂直照射器件上表面,光纤探头安装在荧光集光太阳能光伏器件侧面.除了探测器所在的侧面外,其他侧面均使用黑色胶带覆盖.在实验过程中,每移动1 cm记录一次数据.

不同距离的侧面荧光光谱如图7(b)所示.随着激发点与侧面收集光纤之间距离 d 的增加,侧面发射光谱强度在降低,但是波形基本一致.随着 d 的增加,发射光子被量子点吸收的概率上升,如果发射的光子再次被吸收,再发射的荧光会向波长更长的

方向移动,从而在侧面荧光光谱中发生红移.因此,可以从侧面荧光光谱的红移量来判断荧光集光太阳能光伏器件中的自吸收损失情况.从图 7(b)中可以看出,当 d 从 1 cm 变化到 7 cm 时,发射光谱红移只有 5 nm 左右.其与文献[7]报道的尺寸为 15 mm×

15 mm×1 mm 的钙钛矿量子点荧光集光光伏器件相比,尺寸更大,而红移幅度更小,表明所制得的器件具有更弱的自吸收损耗,这与量子点材料吸收和发射峰之间重叠较小有关.

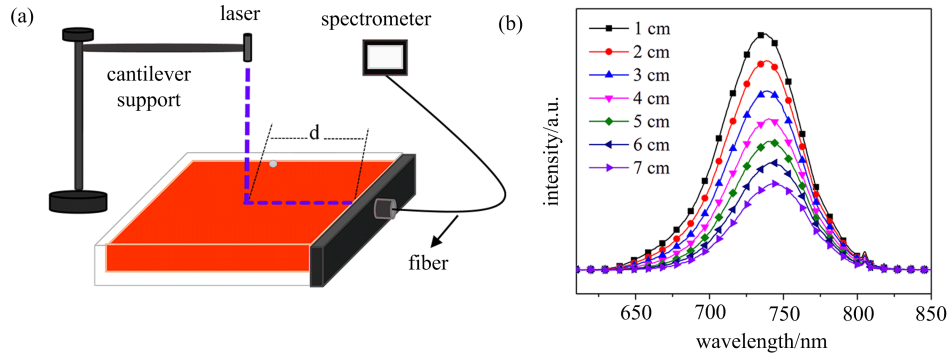


图 7 (a) 侧面荧光光谱测量装置原理图, (b) 侧面荧光光谱图

Fig. 7 (a) schematic of the edge emission spectral measurement, and (b) edge emission spectra

2.4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件的 I - V 曲线

为了评估 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点在荧光集光太阳能光伏器件中的性能,我们测量了器件的一些参数,进而获得了器件的光电转换效率 (η_{PCE}) 和光学效率 (η_{opt}), η_{PCE} 和 η_{opt} 的定义如下所示:

$$\eta_{\text{PCE}} = p_{\text{max}} / (p_{\text{in}} \times A_{\text{LSC}}) \quad (1)$$

$$\eta_{\text{opt}} = \frac{I_{\text{LSC}} \times A_{\text{PV}}}{I_{\text{PV}} \times A_{\text{LSC}}} \quad (2)$$

式中, p_{max} (荧光集光太阳能光伏器件的最大输出功率) 为荧光集光太阳能光伏器件的 V_{oc} (开路电压)、 I_{sc} (短路电流) 和 FF (填充因子) 的乘积; p_{in} 为入射光强度 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$); A_{LSC} 和 A_{PV} 分别代表荧光集光太阳能光伏器件接收太阳光部分的上表面面积和侧面耦合的太阳能电池的表面积,两者之间的比值为几何聚光比; I_{LSC} 和 I_{PV} 为荧光集光太阳能光伏器件和太阳能电池的短路电流. 在 AM1.5 模拟太阳光源下测得了荧光集光太阳能光伏器件的 I - V 曲线,测量结果如表 1 所示,其中 η_{PCE} 和 η_{opt} 分别为 3.4% 和 24.5%. 我们制得的几何聚光比为 2.8 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件,其光电转换效率为 3.4%. 与 Nikolaidou^[7] 报道的尺寸为 15 mm×15 mm×1 mm、光学效率 15~29% 的钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件相比,本文制作的光伏器件光学效率相当 (24.5%),而尺寸则明显较大 (78 mm×78 mm×7 mm),表现出明显的优势. 高的光学转换效率与量子点材料弱的自吸收特性密切相关.

表 1 荧光集光太阳能光伏器件在 AM1.5 的光照下测得的参数

Tab. 1 I - V performances of the QD-LSC under AM1.5 illumination

V_{oc} / V	I_{sc} / A	FF	$p_{\text{max}} / \text{mW}$	η_{PCE}	η_{opt}
0.585	0.124	0.715	51.9	3.4%	24.5%

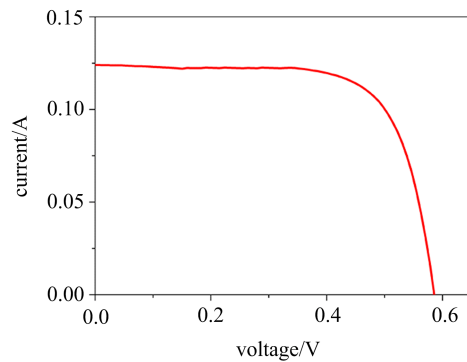


图 8 量子点荧光集光太阳能光伏器件 I - V 曲线

Fig. 8 I - V curve of the fabricated QD LSC

3 结论

本文中,我们通过配体辅助再沉淀技术合成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点,通过优化材料合成方法,减小了量子点材料吸收和发射谱之间的交叠,从而抑制了光波导传输过程中的自吸收损耗. 所制作的尺寸为 78 mm×78 mm×7 mm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点荧光集光太阳能光伏器件表现出了高达 24.5% 的光学效率,光电转换效率达到 3.4%. 考虑到器件在可见光范围内的半透明性, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿量子点可以作为合适的发光

材料应用到大尺寸荧光集光太阳能光伏器件中,在光伏建筑一体化中具有潜在的应用前景。

参考文献(References)

- [1] WEBER W H, LAMBE J. Luminescent greenhouse collector for solar-radiation [J]. *Appl Optics*, 1976, 15(10): 2299-2300.
- [2] GOETZBERGER A, GREUBEL W. Solar-energy conversion with fluorescent collectors [J]. *Appl Phys*, 1977, 14(2): 123-139.
- [3] ZHANG Y, SUN S, KANG R, et al. Polymethylmethacrylate-based luminescent solar concentrators with bottom-mounted solar cells [J]. *Energ Convers Manage*, 2015, 95: 187-192.
- [4] LI H B, WU K F, LIM J, et al. Doctor-blade deposition of quantum dots onto standard window glass for low-loss large-area luminescent solar concentrators [J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16157.
- [5] MEINARDI F, MCDANIEL H, CARULLI F, et al. Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots [J]. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10(10): 878-885.
- [6] SONG H-J, JEONG B G, LIM J, et al. Performance limits of luminescent solar concentrators tested with seed/quantum-well quantum dots in a selective-reflector-based optical cavity [J]. *Nano Lett*, 2018, 18(1): 395-404.
- [7] NIKOLAIDOU K, SARANG S, HOFFMAN C, et al. Hybrid perovskite thin films as highly efficient luminescent solar concentrators [J]. *Adv Opt Mater*, 2016, 4(12): 2126-2132.
- [8] SLOOFF L H, BENDE E E, BURGERS A R, et al. A luminescent solar concentrator with 7.1% power conversion efficiency [J]. *Phys Status Solidi-R*, 2008, 2(6): 257-259.
- [9] MIRERSHADI S, AHMADI-KANDJANI S. Efficient thin luminescent solar concentrator based on organometal halide perovskite [J]. *Dyes Pigments*, 2015, 120: 15-21.
- [10] AL-DOURI Y, KHASAWNEH Q, KIWAN S, et al. Structural and optical insights to enhance solar cell performance of CdS nanostructures [J]. *Energ Convers Manage*, 2014, 82: 238-243.
- [11] MEINARDI F, COLOMBO A, VELIZHANIN K A, et al. Large-area luminescent solar concentrators based on 'Stokes-shift-engineered' nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix [J]. *Nat Photonics*, 2014, 8(5): 392-399.
- [12] KRUMER Z, VAN SARK W G J H M, SCHROPP R E I, et al. Compensation of self-absorption losses in luminescent solar concentrators by increasing luminophore concentration [J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2017, 167: 133-139.
- [13] HA S T, SU R, XING J, et al. Metal halide perovskite nanomaterials: Synthesis and applications [J]. *Chem Sci*, 2017, 8(4): 2522-2536.
- [14] ERICKSON C S, BRADSHAW L R, MCDOWALL S, et al. Zero-reabsorption doped-nanocrystal luminescent solar concentrators [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3461-3467.
- [15] ZHOU Y F, BENETTI D, FAN Z Y, et al. Near infrared, highly efficient luminescent solar concentrators [J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(11): 1501913.
- [16] LEVCHUK I, HERRE P, BRANDL M, et al. Ligand-assisted thickness tailoring of highly luminescent colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}$ and I) perovskite nanoplatelets [J]. *Chem Commun*, 2017, 53(1): 244-247.
- [17] HUANG H, SUSHA A S, KERSHAW S V, et al. Control of emission color of high quantum yield $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite quantum dots by precipitation temperature [J]. *Adv Sci*, 2015, 2(9): 1500194.
- [18] ZHANG F, HUANG S, WANG P, et al. Colloidal synthesis of air-stable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ quantum dots by gaining chemical insight into the solvent effects [J]. *Chem Mater*, 2017, 29(8): 3793-3799.
- [19] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [20] ZHAO H G, ZHOU Y F, BENETTI D, et al. Perovskite quantum dots integrated in large-area luminescent solar concentrators [J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 214-223.
- [21] FU P F, SHAN Q S, SHANG Y Q, et al. Perovskite nanocrystals: Synthesis, properties and applications [J]. *Sci Bull*, 2017, 62(5): 369-380.
- [22] ZHANG Y, SUN S, KANG R, et al. Enhanced efficiency of the luminescent solar concentrator fabricated with an aqueous layer [J]. *Chin Opt Lett*, 2014, 12(7): 073501.
- [23] ZHANG N N, ZHANG Y, BAO J, et al. Luminescent solar concentrators with a bottom-mounted photovoltaic cell: Performance optimization and power gain analysis [J]. *Chin Opt Lett*, 2017, 15(6): 063501.
- [24] ZHANG F, ZHONG H Z, CHEN C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}$, I , Cl) quantum dots: Potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [25] LIU Y C, YANG Z, CUI D, et al. Two-inch-sized perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}$, Br , I) crystals: Growth and characterization [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(35): 5176-5183.