

Preparation of Ag/AT Nanocomposites and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells

Ling Jin, Hezhong Liu, Mingfu Ye*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan Anhui
Email: *yemingfu@ahut.edu.cn

Received: Dec. 25th, 2016; accepted: Jan. 9th, 2017; published: Jan. 12th, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Ag/AT nanocomposites were the preparation by chemical reduction for the application in DSSCs. The structure of the nanocomposites was characterized by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), X-ray spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD). The spectra absorption of TiO₂ electrodes and the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells with different size distribution of Ag/AT nanocomposites were studied. In addition, the nanocomposites distributed in the TiO₂ electrodes surface were observed through the FESEM.

Keywords

Nano-Silver, Attapulgite, Composite, Dye-Sensitized Solar Cells

载银凹凸棒土的制备及在染料敏化太阳能电池上的应用

金 玲, 刘合众, 叶明富*

安徽工业大学化学与化工学院, 安徽 马鞍山
Email: *yemingfu@ahut.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2016年12月25日；录用日期：2017年1月9日；发布日期：2017年1月12日

摘要

本文使用还原反应法制备载银凹凸棒土(Ag/AT)纳米复合颗粒，利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X-射线能谱、X-射线衍射(XRD)对其纳米复合颗粒进行表征，并将其应用于染料敏化太阳能电池(DSSCs)中，进一步提高DSSCs的光电转化效率。通过FESEM观察了Ag/AT纳米复合颗粒在TiO₂电极表面的分布情况，研究了不同粒径的Ag/AT纳米复合颗粒对TiO₂电极的吸收光谱以及对DSSCs光伏性能的影响。

关键词

纳米银，凹凸棒土，复合材料，染料敏化太阳能电池

1. 引言

金属纳米颗粒(metal nanoparticles, NPs)应用于太阳能电池领域中，主要利用其表面等离子体共振效应[1]-[7]。NPs沉积在TiO₂薄膜上，当太阳光激发NPs，纳米颗粒及其之间的表面等离子体相互作用，能有效增强入射光的散射，进而提高电池对光的捕获能力；另外，在单层染料吸附的TiO₂薄膜上引入NPs或涂层少量的NPs，促进载流子的产生，有利于提高电池的光电流和光电转化效率[8]。其中，Au、Ag纳米颗粒[9] [10] [11]由于其在可见光和红外光域有着很好的表面等离子体共振性质，所以格外引人注目。

Ruiz Peralta等[12]利用微波化学反应法，在ZnO纳米棒的表面上生长Au纳米颗粒，增加了ZnO在紫外区域的散射，光催化性能增强。Bora[13]将其应用在DSSCs中，与单纯的ZnO纳米棒相比较，其电池的光电转化效率由5.34%提高到6.49%。Rand[14]曾报道将Ag纳米团簇颗粒沉积在叠层太阳能电池之间的有机活化层上，作为其复合边界，使得电池中产生的电荷以及对太阳光的吸收都有了显著的增加。他们认为所带来的这种意想不到的结果，主要是因为Ag纳米团簇颗粒的等离子体共振效应增加了电池的光电流。Sudeep等[15]研究Ag@TiO₂核壳结构的纳米颗粒，这种复合纳米颗粒为控制DSSCs中的电荷复合过程提供了一种新的途径。

本文主要研究内容是制备载银凹凸棒土(Ag/AT)纳米复合材料，将其应用于DSSCs，进一步提高ZnOCPc敏化太阳能电池的光电转化效率，并研究了Ag纳米颗粒的粒径对其电池光伏性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

凹凸棒土(Mg₅Si₈O₂₀(OH)₂(OH₂)₄·4H₂O)、硝酸银(AgNO₃, AR级)、葡萄糖(C₆H₁₂O₆·H₂O, AR级)、氢氧化钠(NaOH, AR级)、DMSO(C₂H₆OS, AR级)、丙酮(C₃H₆O, 99.50%)、无水乙醇(C₂H₆O, AR级)、场发射扫描电镜(Hitachi-4800)、X射线能谱仪(IE300X)、X射线衍射仪(D/MAX-2550PC)、

2.2. 实验过程

利用化学还原法制备Ag/AT纳米复合颗粒，称取一定量的经过纯化的凹凸棒土，倒入250 mL的三口烧瓶中，加入合适量的去离子水。在60℃的加热条件下，超声机械搅拌30 min。加入0.1 M AgNO₃溶

液, 保持加热机械搅拌。待 Ag^+ 吸附较完全后, 缓慢滴加 1 M 葡萄糖溶液。由于葡萄糖作为还原剂的时候需要在碱性条件下才能与硝酸银进行反应, 因此滴加 0.1 M NaOH 溶液调节混合溶液 $\text{pH} \approx 8$ 时再将葡萄糖缓慢加入其中进行反应, 且随时用精密的 pH 试纸进行检测, 溶液的 pH 值保持 8~9, 反应一定时间得到黄褐色的最终产物。将 Ag/AT 纳米复合颗粒加入染料溶液中磁力搅拌, 静置约 15 min。在 80°C 的炉温时, 将活化的 TiO_2 电极置于染料溶液中, 室温下浸泡 8 h, 组装染料敏化太阳能电池。

3. 结果与讨论

3.1. Ag/AT 纳米复合颗粒的合成表征

3.1.1. AT 对 Ag^+ 的吸附原理

AT 具有优异的吸附性, 能够对 Ag^+ 进行有效的吸附。AT 对 Ag^+ 吸附的主要推动力是静电引力, 本章中使用化学还原法对其进行还原, 从而在 AT 表面形成 Ag 纳米颗粒。通过图 1 能够形象地描述 AT 吸附 Ag^+ 的过程以及 Ag/AT 纳米复合颗粒的形成过程。

3.1.2. FESEM

制备的 Ag/AT 纳米复合颗粒通过 FESEM 观察其形貌, 如图 2 所示。从图中可以看出, 光滑的 AT 表面有明亮的颗粒状物质, 因此可以初步判断 AT 成功地负载上了 Ag 纳米颗粒。在还原实验过程中同时发现, 在滴加还原剂葡萄糖时, 先有深色颗粒析出, 然后溶解于悬浮液中的现象。这是由于还原剂先与溶液中游离的 Ag^+ 发生还原反应形成聚集态纳米 Ag 之后又在搅拌过程中分散。图 2 显示了相对较佳的负载效果, 电镜中没有观察到表面光滑的凹凸棒, 棒径也明显增大。

3.1.3. XRD

图 3 为纯 AT 和 Ag/AT 纳米复合颗粒的 XRD 图。由图可以看出, AT 在制备前后的衍射峰位置和形状基本上没有发生变化。为更好地说明所制备的 Ag/AT 纳米复合颗粒的晶体结构, 根据布拉格方程式(1), 计算得到晶体面间距 d , 见表 1。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{式(1)}$$

式中, d 为晶体的晶面间距; θ 为入射 X 射线与相应晶面的夹角; λ 为 X 射线波长 0.154178 nm; n 为衍射级数(本实验中 $n = 1$)。

由图 3 可以看出, 制备的纳米产物除了 AT 的特征衍射峰外, 在 38.10° 、 44.20° 两处出现了新的衍射峰, 这与有关文献报道的纳米 Ag 的特征衍射峰相一致, 更清晰地证明了纳米复合材料中含有 Ag 纳米颗粒的成分。

3.1.4. Ag/AT 纳米复合颗粒在 TiO_2 电极表面的形貌

在本文实验中, 选择不同物质量比的葡萄糖和 AgNO_3 , 制得不同粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒。不同条件制得的纳米复合物分散于染料溶液中(50 ml, 3.2×10^{-5} M)呈现不同的粒径分布, 如图 4 所示。由图 4 和表 2 可以看出, 随着葡萄糖和 AgNO_3 的物质量比增大, Ag/AT 纳米复合颗粒的粒径先逐渐变小, 后变大。当葡萄糖和 AgNO_3 的物质量比为 1:1 时, AgNO_3 在混合溶液中的浓度较大, 使得 Ag/AT 纳米复合颗粒的粒径分布相对最宽, 且平均粒径相对最大, 一方面由于单位时间内形成的 Ag 晶核数目较多; 另一方面 AgNO_3 浓度高时, 新生成的 Ag 颗粒易扩散到 Ag 晶核表面, 导致 Ag 团聚。当其物质量比为 2:1 时, 过量的还原剂葡萄糖造成一个有利于形成粒径较均匀的 Ag 晶核环境, 使得复合颗粒粒径分布较均匀且平均粒径变小。随着物质量比例进一步地增加, AgNO_3 浓度相对变小, Ag 晶核形成速率较慢, 且粒径分布不均匀。

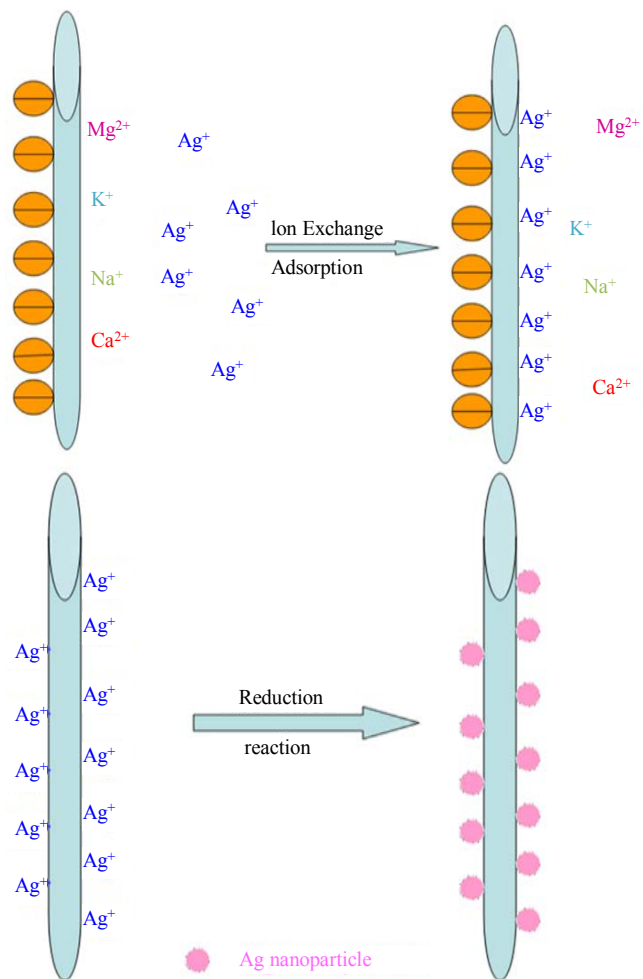


Figure 1. The process of AT adsorbing Ag^+ and formation of Ag/AT nanocomposite

图 1. AT 吸附 Ag^+ 的过程以及 Ag/AT 纳米复合颗粒的形成过程

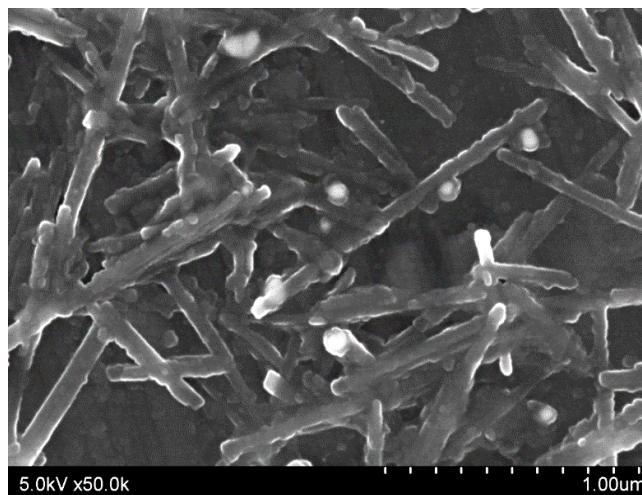


Figure 2. FESEM images of Ag/AT nanocomposites

图 2. Ag/AT 纳米复合颗粒的 FESEM 图

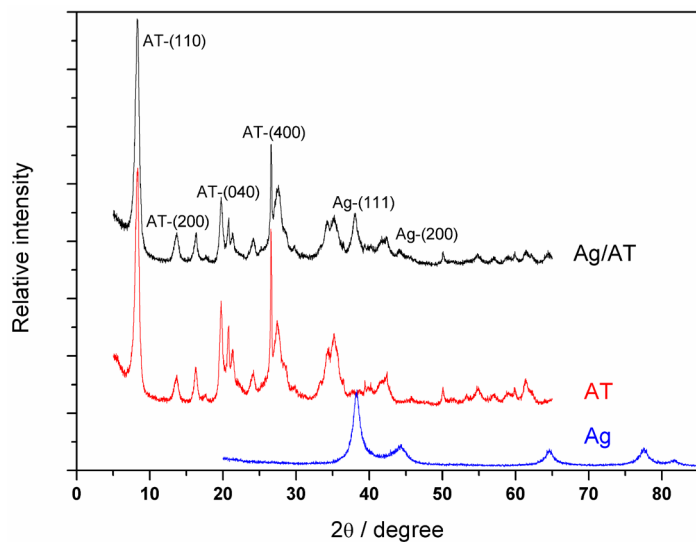


Figure 3. The XRD images of Ag/AT nanocomposites, pure AT and Ag
图 3. Ag/AT 纳米复合颗粒、纯 AT 和 Ag 的 XRD 图

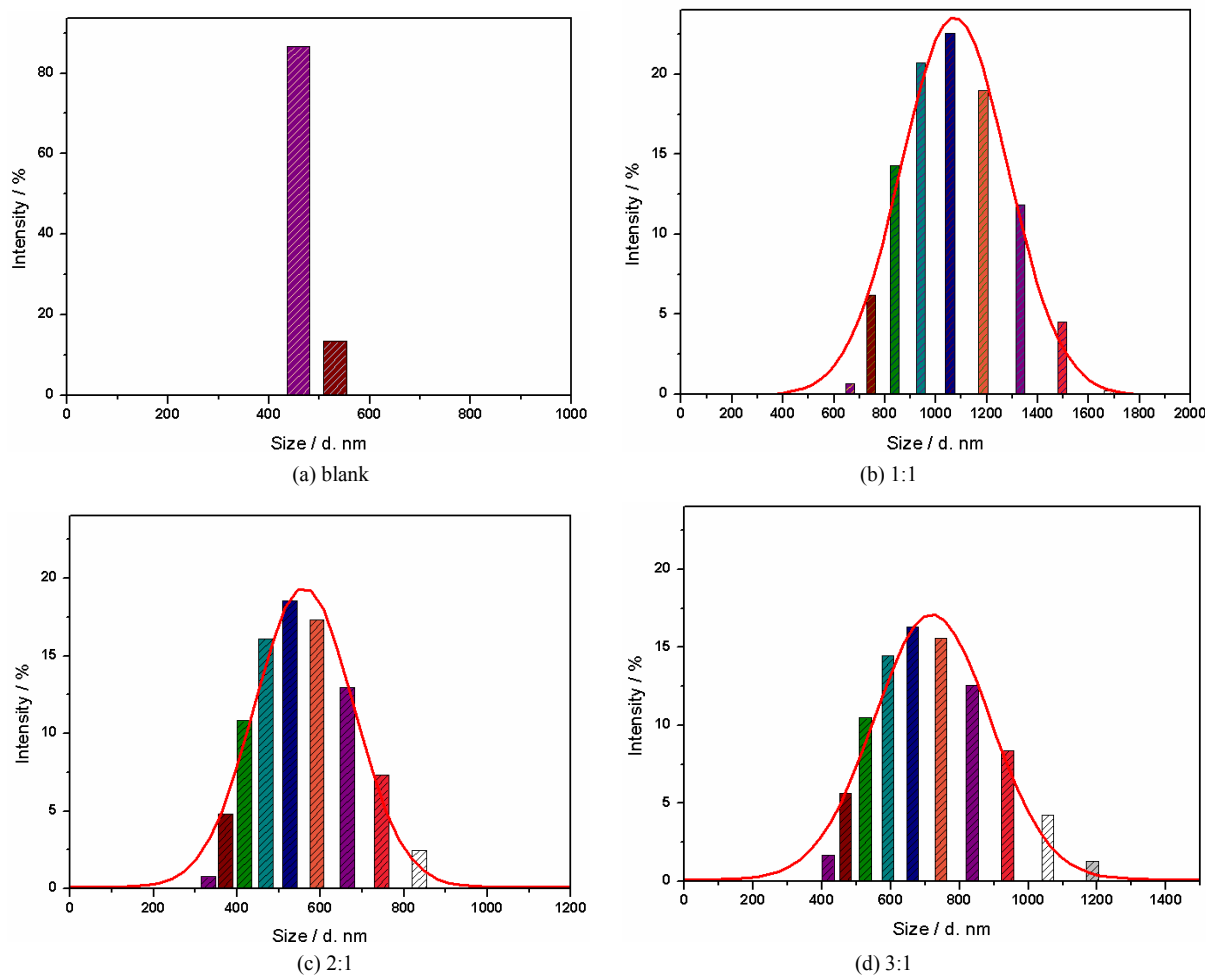


Figure 4. The different size distribution of Ag/AT nanocomposites
图 4. 不同粒径分布的 Ag/AT 纳米复合颗粒

Table 1. The XRD data of pure AT and Ag/AT nanocomposites
表 1. 纯 AT 与 Ag/AT 纳米复合颗粒的 XRD 分析数据

晶面指数 (hkl)	2 θ (degree)			d (Å)			I/I ₀		
	Ag/AT	AT	Ag	Ag/AT	AT	Ag	Ag/AT	AT	Ag
110	8.30	8.26	-	10.70	10.69	-	100	100	-
200	13.70	13.64	-	6.46	6.49	-	12	11	-
040	19.74	19.74	-	4.49	4.49	-	29	42	-
400	26.58	27.40	-	3.35	3.25	-	48	56	-
111	38.10	-	38.10	2.36	-	2.35	17	-	100
200	44.20	-	44.20	2.05	-	2.04	3	-	40

Table 2. Ag/AT nanocomposites with different average size
表 2. 不同平均粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒

物质质量比(葡萄糖: AgNO ₃)	blank	1:1	2:1	3:1
平均粒径(nm)	521	980	591	726

另外, 制备相对应的 TiO₂ 光阳极在 FESEM 的测试下, 能够清晰地观察到不同粒径分布的 Ag/AT 纳米复合颗粒, 如图 5 所示。显然, 平均粒径大的 Ag/AT 纳米复合颗粒会在 TiO₂ 光阳极形成纳米 Ag 团簇, 见图 5(b)。

3.2. 不同粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒对 DSSCs 性能的影响

3.2.1. 光物理性能

NPs (Ag、Au 等) 展现表面等离子体性质, 在其附近区域创建高强度的电磁场。Ag 纳米颗粒利用这种局域表面等离子体效应(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), 增强纳米光阳极对光的吸收, 提高 DSSCs 的光电转化效率, 另外, 表面等离子体的共振特性会受 NPs 的粒径、形状等因素的影响。

通过不同粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒分散在染料溶液中并吸附于 TiO₂ 电极上, 研究 Ag 纳米颗粒的 LSPR 对染料吸收性能的影响。首先, 在含有 Ag/AT 纳米复合颗粒的染料溶液中, 研究 LSPR 对染料吸收性能的影响。如图 6(a)所示, 与含有 AT 纳米颗粒的染料溶液的吸光度相比较, 含有 Ag/AT 纳米复合颗粒的染料溶液吸光度均有所提高, 并且 ZnOCPc 染料相对最大的增强吸收发生在 450 nm 附近波段, 接近 Ag 纳米颗粒在 403 nm 附近波段的 LSPR 峰, 表明 ZnOCPc 染料吸光能力的提高主要由 Ag 纳米颗粒的 LSPR 引起的。另外, 混合染料溶液的吸光度随着 Ag/AT 纳米复合颗粒粒径的不同而发生变化, 复合颗粒的粒径越大, 而吸光度相对越小。这是因为染料的吸收行为有时间依赖性, Ag/AT 纳米复合颗粒的粒径大意味着增长了染料到纳米 Ag 晶核之间的距离, 使得其吸光度降低。其次, 不同粒径分布的 Ag/AT 纳米复合颗粒也会影响 TiO₂ 光阳极对太阳光的吸收能力, 如图 6(b)所示, 其吸光度的增加趋势与其在染料溶液中的相一致。TiO₂ 光阳极上的吸收强度增加可能由于 ZnOCPc 染料分子偶极子与 Ag 纳米颗粒周围增强的电磁场相互作用以及 Ag 纳米颗粒的 LSPR 引起光散射的增强。

3.2.2. J-V 曲线

不同平均粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒吸附在 TiO₂ 光阳极上, 具有不同的吸收能力, 从而会影响其组装电池的光伏性能。为了进一步研究不同平均粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒对 DSSCs 光伏性能的影响, 测试其共吸附电池的 J-V 曲线, 如图 7 所示。

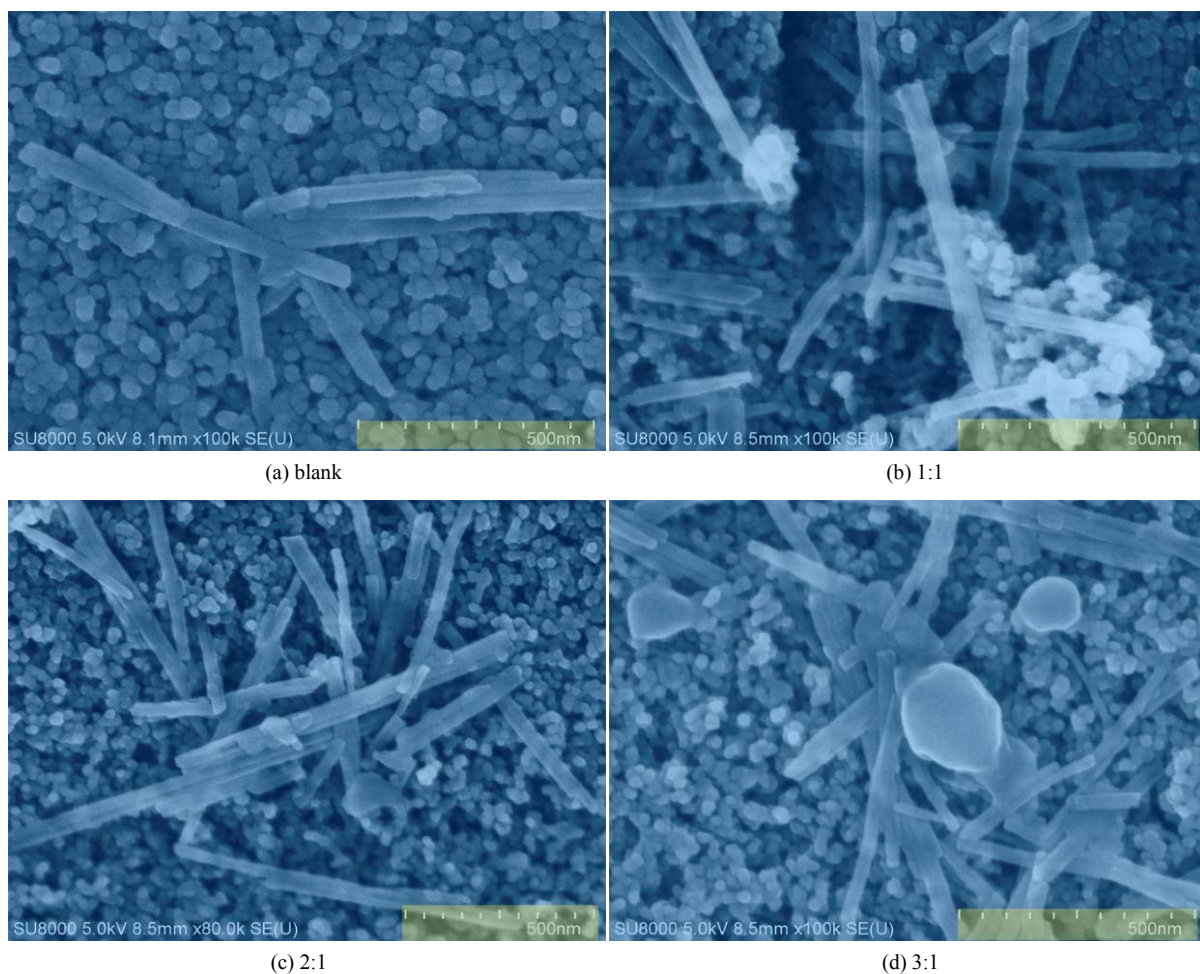
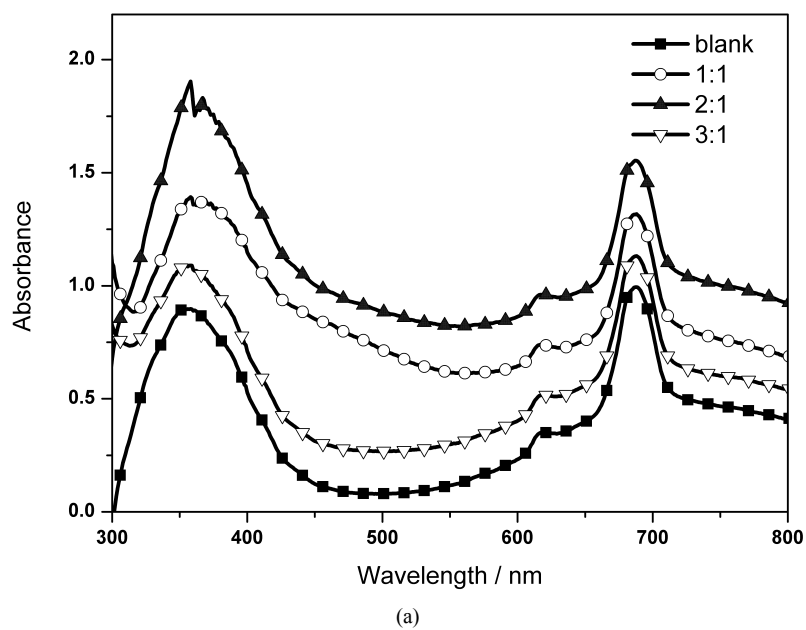


Figure 5. FESEM images of the TiO₂ electrode surface with different size distribution of Ag/AT nanocomposites
图 5. 不同粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒分布在 TiO₂ 电极表面的 FESEM 图



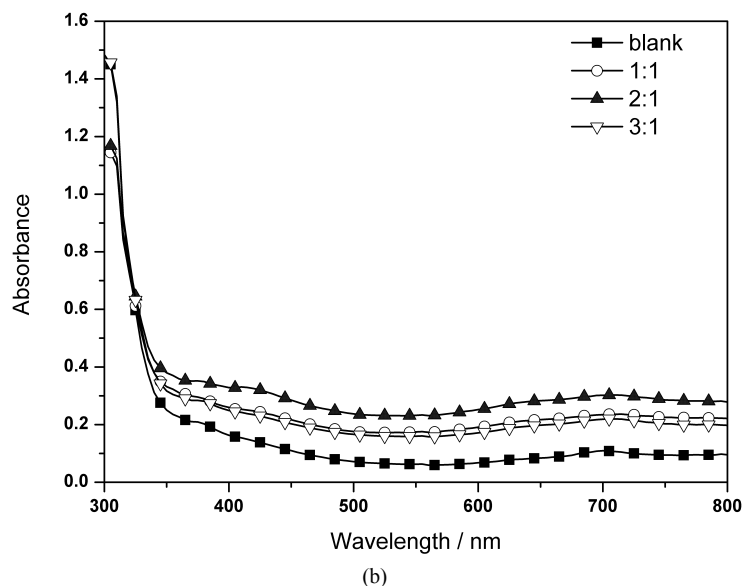


Figure 6. LSPR-induced enhancement of optical absorption of dye molecules in solution and TiO_2 electrodes: (a) UV-vis absorption spectra of Ag/AT nanocomposites with different size distribution in DMSO solution, (b) UV-vis absorption spectra Ag/AT nanocomposites with different size distribution in the TiO_2 electrodes

图 6. LSPR 增强溶液中和 TiO_2 电极上的染料光吸收: (a) 不同粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒在 ZnOCPc 染料溶液中的 UV-vis 吸收光谱图 (b) 不同粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒在 TiO_2 电极表面上的 UV-vis 吸收光谱图

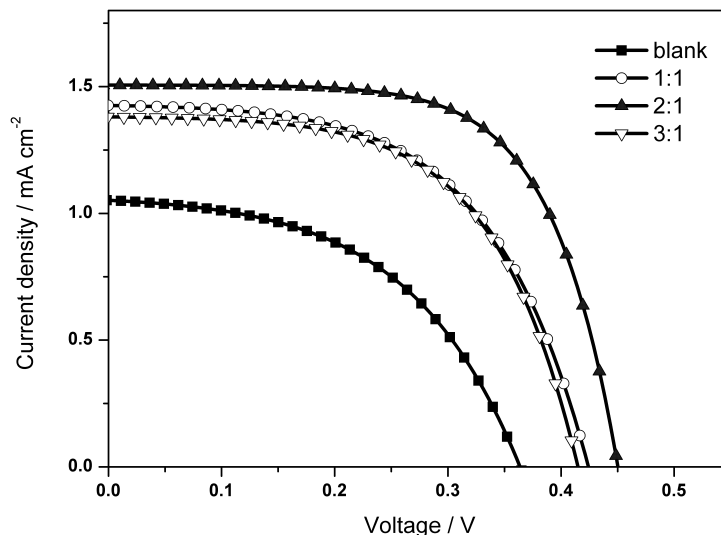


Figure 7. The effect of different size Ag/AT nanocomposites on the photovoltaic performance of DSSCs

图 7. 不同粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒对 DSSCs 光伏性能的影响

从测试结果得知, Ag 纳米颗粒的 LSPR 提高了 DSSCs 的光电转化效率; 电池的光电流也随着 Ag/AT 纳米复合颗粒粒径的不同而有不同程度的提高, 当复合纳米颗粒粒径分布相对最窄时, 对应的电池得到相对最大的光电流, 从 1.05 mA cm^{-2} 增大到 1.51 mA cm^{-2} , 这是由于粒径小的纳米复合颗粒数量多, 致使纳米复合颗粒间的等离子体耦合效应大, 增强其电场强度。

Table 3. Photovoltaic performance of DSSCs based on different size Ag/AT nanocomposites
表 3. 不同粒径的 Ag/AT 纳米复合颗粒共吸附 DSSCs 的光伏性能参数

物质量比(葡萄糖: AgNO ₃)	J_{sc}/mAcm^{-2}	V_{oc}/V	FF	$P_{max}/\mu\text{W}$	$\eta/\%$
blank	1.05	0.36	0.50	188.16	0.19
1:1	1.43	0.42	0.56	335.39	0.34
2:1	1.51	0.45	0.66	443.8	0.44
3:1	1.38	0.41	0.58	332.55	0.33

Ag 纳米颗粒的 LSPR 能够提高 DSSCs 的光电转化效率, 电池中的电荷有效分离同样使得 DSSCs 的光电转化效率得以提高。在引入 Ag/AT 纳米复合颗粒的 DSSCs 系统中, Ag 纳米颗粒的 Fermi 能级低于 TiO₂ 导带能级, 当电池受太阳光光照后, TiO₂ 导带中的电子有效传输到 Ag 纳米颗粒中, TiO₂ 阶带中的空穴最终形成表面活性自由基而避免 TiO₂ 电极中的光生电子-空穴对复合。同时, Ag 纳米颗粒局部形成 Schottky 势垒, 比 TiO₂/电解液界面具有更高的电势梯度, 因此 TiO₂ 电极有足够量的表面修饰使光生电子-空穴对有效完成电荷分离。 FF 参数与电池中的载流子有关, FF 的提高意味着电池中的电子传输效率增加。表 3 中的电池 FF 参数在加入 Ag/AT 纳米复合颗粒后提高了 32%, 因此表明 Ag 纳米颗粒增加了电荷分离和传输, 降低电荷复合。

另外, 引入 Ag/AT 纳米复合颗粒后, 电池的 V_{oc} 提高了 25%。通常, V_{oc} 是由材料本身的电子结构决定的(TiO₂ 的准-Fermi 能级和电解液的氧化还原电位), V_{oc} 的增大通常需要利用新的材料。Ag/AT 纳米复合颗粒的 LSPR 引起电池 V_{oc} 的提高主要有两方面的原因: 电极的优化减少电荷复合, 降低了电压的损失; TiO₂ 电极的准-Fermi 能级与 Ag/AT 纳米复合颗粒的 LSP 能级差提高了电池的准-Fermi 能级。

4. 结论

Ag/AT 纳米复合颗粒应用于 DSSCs 中, 主要利用其表面等离子体共振效应。纳米颗粒之间的表面等离子体的相互作用可以有效增强其对光的吸收, 从而增强 DSSCs 的光电流。本文利用还原反应法合成了 Ag/AT 纳米复合颗粒, 探讨了不同的反应条件对 Ag/AT 纳米复合颗粒粒径的影响, 研究了 Ag/AT 纳米复合颗粒的粒径对组装电池光伏性能的影响, 得到如下结论:

- 1) 葡萄糖和 AgNO₃ 的物质量比为 2:1 时, 合成的产物 Ag/AT 纳米复合颗粒的平均粒径为 591 nm, 相对最小。
- 2) Ag/AT 纳米复合颗粒的粒径最小时, 其对应的染料溶液和 TiO₂ 光阳极的吸光度相对最强。
- 3) 平均粒径分布相对最窄的 Ag/AT 纳米复合颗粒间的等离子体耦合效应相对最大, 其电场强度相对最强, 使得其组装电池的光电流相对最大($J_{sc}=1.51 \text{ mA cm}^{-2}$), DSSCs 的光电转化效率有了进一步的提高, 由 0.19% 提高到 0.44%。

基金项目

安徽工业大学青年教师科研基金(QZ201507), 安徽省大学生创新创业训练计划(201510360157), 安徽省自然科学基金项目(1608085QF156), 高校优秀中青年骨干人才国内外访学研修重点项目(gxfxZD2016053)。

参考文献 (References)

- [1] 邵先坤, 郝勇敢, 刘同宣, 等. 基于表面等离子体共振效应的 Ag(Au)/半导体纳米复合光催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 131-137.

- [2] 吴小龔, 刘琳琳, 解增旗, 等. 金属纳米粒子增强有机光电器件性能研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(3): 409-425.
- [3] 李玉玲, 阚彩侠, 王长顺, 等. 金纳米棒组装体表面等离子体共振耦合效应的 FDTD 模拟[J]. 物理化学学报, 2014, 30(10): 1827-1836.
- [4] Guo, K., Yan, K., Lu, X., *et al.* (2012) Dithiafulvenyl Unit as a New Donor for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis and Demonstration of a Family of Metal-Free Organic Sensitizers. *Organic Letters*, **14**, 2214-2217. <https://doi.org/10.1021/ol300477b>
- [5] Cherepy, N.J., Smestad, G.P., Grätzel, M., *et al.* (1997) Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 9342-9351. <https://doi.org/10.1021/jp972197w>
- [6] Guo, M., He, R., Dai, Y., *et al.* (2012) Electron-Deficient Pyrimidine Adopted in Porphyrin Sensitizers: A Theoretical Interpretation of π -Spacers Leading to Highly Efficient Photo-to-Electric Conversion Performances in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 9166-9179. <https://doi.org/10.1021/jp2109829>
- [7] McHale, J.L. (2012) Hierarchical Light-Harvesting Aggregates and Their Potential for Solar Energy Applications. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 587-597. <https://doi.org/10.1021/jz3000678>
- [8] Clifford, J.N., Forneli, A., Chen, H., *et al.* (2011) Co-Sensitized DSCs: Dye Selection Criteria for Optimized Device V_{oc} and Efficiency. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 1693-1696. <https://doi.org/10.1039/C0JM03661G>
- [9] 张骞, 周莹, 张钊, 等. 表面等离子体光催化材料[J]. 化学进展, 2013, 25(12): 2020-2027.
- [10] 顾雪凡, 吴宥伸, 张智平, 等. 具有 LSPR 效应的金、银纳米颗粒及其组装体制备[J]. 化学世界, 2015, 56(11): 689-693.
- [11] 黄茜, 王京, 曹丽冉, 等. 纳米 Ag 材料表面等离子体激元引起的表面增强拉曼散射光谱研究[J]. 物理学报, 2009, 58(3): 1980-1986.
- [12] Eu, S., Katoh, T., Umeyama, T., *et al.* (2008) Synthesis of Sterically Hindered Phthalocyanines and Their Applications to Dye-Sensitized Solar Cells. *Dalton Transactions*, **37**, 5476-5483. <https://doi.org/10.1039/b803272f>
- [13] Imahori, H., Hayashi, S., Hayashi, H., *et al.* (2009) Effects of Porphyrin Substituents and Adsorption Conditions on Photovoltaic Properties of Porphyrin-Sensitized TiO₂ Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 18406-18413. <https://doi.org/10.1021/jp907288h>
- [14] Imahori, H., Matsubara, Y., Iijima, H., *et al.* (2010) Effects of Meso-Diarylamino Group of Porphyrins as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells on Optical, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 10656-10665. <https://doi.org/10.1021/jp102486b>
- [15] Imahori, H., Umeyama, T. and Ito, S. (2009) Large π -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, **42**, 1809-1818. <https://doi.org/10.1021/ar900034t>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org