

Sulfur-Doped TiO₂ Nanocrystalline Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells by Hydrothermal

Lei Wang, Qiuyang Luo, Qiang Sun, Yuejin Zhu*

College of Science, Ningbo University, Ningbo
Email: #420109398@qq.com

Received: Mar. 28th, 2013; revised: Apr. 15th, 2013; accepted: Apr. 19th, 2013

Copyright © 2013 Lei Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Sulfur-doped TiO₂ photoanode was prepared by hydrothermal method, and then characterized and analyzed through XRD, UV-vis, and XPS. The results showed that: Sulfur-doped TiO₂ doped by sulfur was anatase; Sulfur-doped TiO₂ atoms improved visible light absorption ability of TiO₂; The performance of DSSCs doped by sulfur improved markedly, in which 0.770 g thiourea sample performed the best. Its open-circuit voltage was 0.72 V, short-circuit current density was 16 mA·cm⁻², and photoelectric conversion efficiency reached 14.82% high. The improvement of efficiency is resulted from the Sulfur-doped which leads to the following effects: more electrons from dye are injected into the TiO₂ nanometer crystal, the electron transfer rate is enhanced, therefore short circuit current density of the battery is increased, finally the efficiency of the battery is improved.

Keywords: TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells; Sulfur-Doped; Hydrothermal

水热法制备硫掺杂的 TiO₂ 染料敏化纳米晶太阳能电池光阳极

王 雷, 罗秋洋, 孙 强, 诸跃进*

宁波大学理学院, 宁波
Email: #420109398@qq.com

收稿日期: 2013 年 3 月 28 日; 修回日期: 2013 年 4 月 15 日; 录用日期: 2013 年 4 月 19 日

摘 要: 采用水热法制备了硫掺杂 TiO₂ 光阳极, 并利用 XRD、UV-vis、XPS 对其进行表征和分析。结果表明, 经过硫掺杂的 TiO₂ 是锐钛矿型; 硫原子的掺杂提高了二氧化钛对可见光的吸收能力; 硫掺杂过的 DSSCs 的性能发生了明显的改善, 其中 0.770 g 硫脲样品的性能最优, 开路电压为 0.72 V, 短路光电流密度为 16.00 mA·cm⁻², 光电转换效率提高 14.82%。效率的提高是由于硫掺杂使得从染料注入到 TiO₂ 纳米晶的电子增多, 提高了电子的传输速率, 使得电池的短路电流密度增加, 从而提高了电池的效率。

关键词: TiO₂ 染料敏化纳米晶太阳能电池; 硫掺杂; 水热法

1. 引言

染料敏化纳米晶太阳能电池以其简单的组装结构和低廉的价格成本而引起人们广泛关注^[1]。对染料敏化纳米晶太阳能电池研究最多的是作为其光阳极

材料的 TiO₂^[2-4], TiO₂ 是一种宽禁带的半导体, 吸收的波长被局限在紫外光区域($\lambda < 390$ nm)。由于 TiO₂ 本身这种内在的局限性, 染料敏化纳米晶太阳能电池 (DSSCs) 就不能有效的利用整个的太阳光谱; 为了改变这种状况, 许多研究者开始尝试着改变带隙能级, 实现可见光激发。

*通讯作者。

近年来新的研究表明,用非金属掺杂^[5-9]TiO₂可以改变其带隙,并且在可见光区域 TiO₂的光电性能会提高。许多学者已经相继报道了利用非金属元素掺杂 TiO₂取得的良好效果,如 Kang 等人^[10]利用溶胶-凝胶法成功制备了氮掺杂 TiO₂电极,组装成电池后与未掺杂的电池进行比较,不但光电流明显上升,电池的总效率更是提高了 23%; X. Tao 等^[11]通过溶胶-凝胶法制备了碘掺杂 TiO₂,并将其应用在染料敏化纳米晶太阳能电池上,与原样进行对比发现,电流电压具有很大提升; Robert Hahn 等^[12]制备了 C 掺杂的 TiO₂纳米管。实验结果表明, C 掺杂的 TiO₂纳米管对整个可见光具有很强的光敏性; Su 等^[13]制备了 B 掺杂的 TiO₂纳米管阵列,其 Bls 的 XPS 谱分峰结果表明, B 元素以 B-O、Ti-B 与 Ti-B-O 三种形式实现掺杂。B 掺杂不仅能窄化 TiO₂的带隙能,增大比表面积,使一维结构的纳米管具有更多的活性位,且分离回收后的催化剂仍具有较高的可见光活性; Yan 等^[14]以硅酸乙酯为硅源,采用阳极氧化法制备了 Si 掺杂 TiO₂纳米管。结果表明, Si 的掺杂提高了 TiO₂纳米管的热稳定性,通过紫外吸收光谱发现有蓝移现象,在紫外光照射下 Si 掺杂 TiO₂纳米管显示出了极强的吸水性,光电转换效率明显高于未掺杂的 TiO₂纳米管; Ohno 等^[15]以烘焙的方法制备成功了硫掺杂 TiO₂,分析 X-射线光电子能谱得出 TiO₂中的 Ti 原子被 S 取代,使得电子能发生改变,导致带隙变窄。非金属掺杂的方式有很多种,有些也已经应用在电池中,取得了显著的效果,但到目前,利用硫元素掺杂制备太阳能电池光阳极,还没有被系统的研究过。

本文采用水热法制备了硫掺杂 TiO₂光阳极,并将其应用在染料敏化纳米晶太阳能电池中。硫掺杂过的电池性能发生了明显的改善,加入硫脲为 0.770 g 时制备的电极的光性能最佳,转换效率提高了 14.82%。

2. 实验

2.1. 试剂

冰醋酸、异丙醇、硫脲、硝酸、无水乙醇购自国药集团化学有限公司,均为国产分析纯试剂;组成染料敏化纳米晶太阳能电池的导电玻璃、透明胶带、N719、铂对电极、I₂、LiI、DMII、乙腈、碳酸丙烯酯均购自武汉格奥科技有限公司。

2.2. 水热法合成硫掺杂二氧化钛

将 12 g 冰醋酸溶解在 60 ml 异丙醇钛中,磁力搅拌 15 min 后,再将该混合液导入到 290 ml 蒸馏水中,磁力搅拌 1 h 后加入 4 ml 硝酸,将所得溶液于水浴中保温 2 h,得到二氧化钛胶体,将该胶体平均分成四份,分别在其中加入 0 g、0.375 g、0.770 g、1.15 g 硫脲,对应的标记为 S-0、S-1、S-2、S-3,放入到高压釜内,置于 220℃ 的温度下 12 h,制得硫掺杂二氧化钛。

2.3. 刮刀法制硫掺杂二氧化钛多孔膜

将上述制得硫掺杂二氧化钛用无水乙醇经清洗、离心三次后溶于 21 ml 无水乙醇、2.3 ml 乙酰丙酮、1.3 ml 曲拉通 X-100 溶液中,球磨 12 h 制得二氧化钛浆料;用刮刀法将浆料涂覆到透明导电玻璃上,干燥后形成硫掺杂二氧化钛薄膜;将硫掺杂二氧化钛薄膜在 450℃ 下高温煅烧 45 min 得到硫掺杂二氧化钛多孔薄膜。

2.4. 组装染料敏化纳米晶太阳能电池

首先,将硫掺杂多孔膜放入烘箱加热至 120℃,取出后立刻浸入到 N719 染料的乙醇溶液中,然后再放入 60℃ 的烘箱中保温 12 h,取出后用乙醇清洗;然后,以吸附染料的硫掺杂二氧化钛为光阳极、以镀有 Pt 的导电玻璃为对电极,在两者之间滴加电解质,构成三明治结构的染料敏化纳米晶太阳能电池。

2.5. 结构表征与光电性能测试

硫掺杂二氧化钛的形貌用扫描电镜(Hitachi Su-70 Japan)进行表征;晶型采用 X-射线衍射仪进行分析(XRD, D8 Advance, Bruker AXS, German),以 CuK α 为光源进行测定,2 θ 扫描范围为 10°~90°,管电压为 50 Kv,管电流为 40 mA;采用紫外-可见分光光度计(TU-1901, Purkinje General Instrument Beijing, China)对硫掺杂二氧化钛紫外吸收光谱进行分析,测定波长范围为 300~800 nm。

采用 1000 w 氙灯为模拟太阳光源,在能量密度为 96.5 mW/cm² 测试太阳能电池伏安特性曲线,数据记录采用 Keithly2400 型数字源表。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 晶相分析

图 1 为硫脲的掺杂质量不同时获得四种硫掺杂二氧化钛在 450°C 煅烧后的 XRD 图谱。从图中的数据可以看出，用水热法制备的硫掺杂二氧化钛全部为锐钛矿。S-0、S-1、S-2、S-3 四种离子的大小通过谢勒公式计算大概是 20 nm。

3.2. 光谱分析

图 2 是未掺杂二氧化钛(S-0)煅烧 450°C 和三种硫掺杂二氧化钛(S-1、S-2、S-3)的 UV-Vis 光谱图。从图中可以看出，进行硫掺杂后的二氧化钛的吸收峰明显增强，而且明显向可见光区域移动。说明硫原子的掺杂提高了二氧化钛对可见光的吸收能力，从而提高了其在可见光区域的效率。

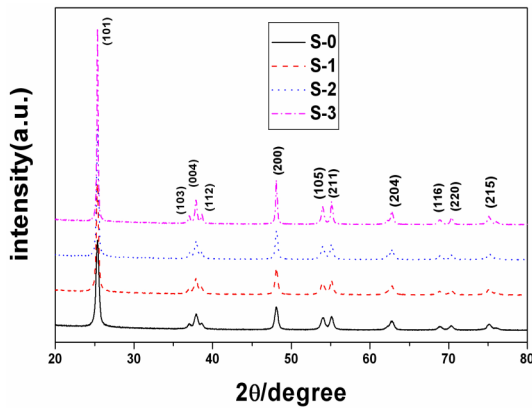


Figure 1. XRD patterns of as-prepared samples with different sulfur contents

图 1. 不同硫掺杂比例的 X-射线衍射能谱图

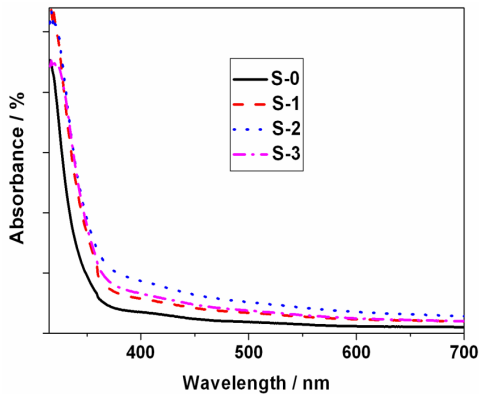


Figure 2. Optical absorption spectra of un-doped and sulfur-doped TiO₂ film with different doping ratios

图 2. 不同比例的硫掺杂 TiO₂ 薄膜的紫外-可见漫反射光谱

为了更进一步研究硫掺杂后发生的红移现象，我们通过 $(Ah\nu)^2$ vs $(h\nu)$ 切线图测得了带隙能量；其中 A 表示吸光率，是和吸收系数(α)成正比例关系；吸收系数(α)和光能量($h\nu$)之间具有 $\alpha = B_d (h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ 的关系，其中 B_d 表示吸收常数，图 3 所示的正是 $(Ah\nu)^2$ vs $(h\nu)$ 的切线图^[16]。与未掺杂 S-0 样品相比，硫掺杂过的 TiO₂ 光阳极的带隙能[S-1 (3.17 eV), S-2 (3.01 eV), S-3 (3.09 eV)]明显降低，这可能是由于 S⁶⁺ 进入到 TiO₂，引起 TiO₂ 晶体发生局部畸变，从而导致了 TiO₂ 的带隙变窄^[17,18]。

3.3. XPS 分析

采用 XPS 测试可以确定掺杂硫的化学形态。图 4 为硫掺杂二氧化钛中 S2p 的 XPS 光谱，在 168.6 eV 出现了特征峰，而在原样品中却没有出现。从以前研究者^[19-24]的资料分析可以知道，168.4 eV 和 169.5 eV 出现了特征峰，说明硫是以六价硫(S⁶⁺)形式替代了四价钛(Ti⁴⁺)，没有发现硫以负二价硫(S²⁻)的形式替代

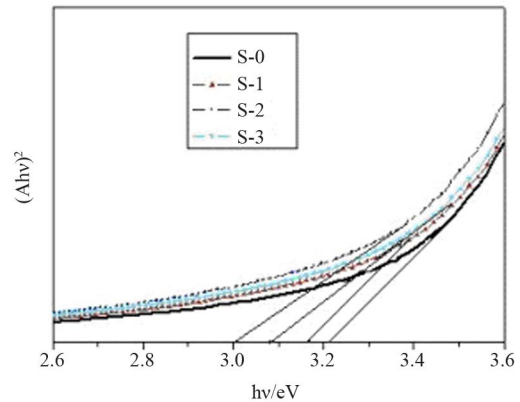


Figure 3. Plots of the square of $(Ah\nu)^2$ versus photo energy $(h\nu)$

图 3. $(Ah\nu)^2$ vs $(h\nu)$ 的切线图

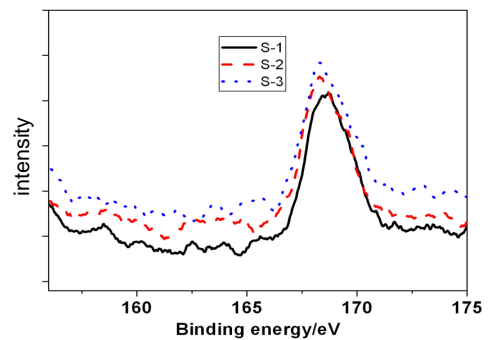


Figure 4. XPS profiles of S2p spectra of sulfur-doped and un-doped TiO₂ after calcination at 450°C for 30 min

图 4. 硫掺杂和未掺杂 TiO₂ 的 S2p X-射线光电子能谱图

TiO₂ 的氧原子^[25]。根据以前的研究^[26,27]，我们发现，若是以硫脲作为硫的前驱体，硫原子以 S⁶⁺ 的形式取代 Ti⁴⁺ 比硫原子以 S²⁻ 的形式取代 O²⁻ 要容易的多；在我们的工作中采用了硫脲作为硫的前驱体，因此硫是 S⁶⁺ 的形式存在于 TiO₂ 晶格中与以前研究者的工作是相吻合的。从 X-射线光电子能谱图中，还可以看到，随着硫脲含量的提高，硫的特征峰密度是增加的。

3.4. 染料敏化纳米晶太阳能电池的性能

膜厚对 DSSCs 有一定的影响，为此我们做了从 3 到 18 μm 不同厚度的光阳极，测试结果显示最优效果在 13 μm 左右。图 5 显示的是四种电池随膜厚变化的曲线，从图中我们可以看出，随着膜厚的增加电池效率是逐渐增加的，但是当达到最优效率后，膜厚再增加对电池的效率有一定阻碍；这主要是因为当膜厚增加过多时，电子复合增加，限制其效率^[28]。它们具体的 J_{sc}、V_{oc}、FF、η 见表 1。与未掺杂电池相比较，经过硫掺杂改性的电池性能有了明显提高，尤其标号为 S-2 的电池的效率为 7.59%，比原电池效率提高了 14.82%，性能最佳。

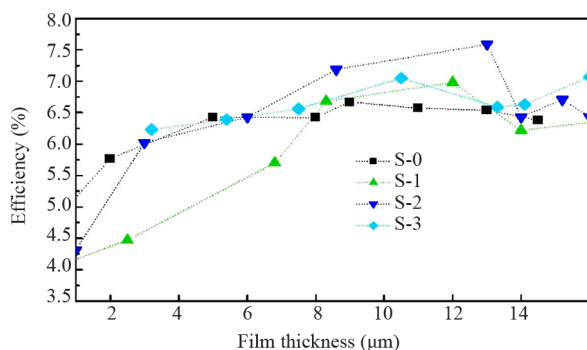


Figure 5. The efficiency of the dye sensitized solar cells(S-0~S-3) with different photoanode thickness
图 5. 四种电池随膜厚变化的效率曲线

Table 1. Performance characteristics of DSSCs based on sulfur-doped and un-doped TiO₂ electrodes.
表 1. 硫掺杂和未掺杂电池的性能表

DSSCs	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	V _{oc} /(V)	η/(%)	FF
S-0	13.31	0.723	6.61	0.675
S-1	15.31	0.721	6.98	0.622
S-2	16.00	0.720	7.59	0.648
S-3	13.96	0.686	6.67	0.684

4. 结论

我们通过水热法制得了四种不同的硫掺杂 TiO₂ 光阳极，通过 X-射线衍射能谱知道它们是锐钛矿型；随着膜厚的增加电池效率也会逐渐增加至最优效率，膜厚再增加对电池的效率有一定阻碍，这主要是因为当膜厚增加过多时，电子复合增加，限制其效率；通过 X-射线光电子能谱图知道硫是以 S⁶⁺ 的形式取代 Ti⁴⁺，从而引起了 TiO₂ 晶体局部发生了局部畸变，使得硫掺杂 TiO₂ 带隙能变窄，并且在可将光区域光电响应增强，这一系列的变化使得硫掺杂过的 DSSCs 的性能也发生了明显的改善，并且硫掺杂电池的单体光转换效率明显高于未掺杂电池的效率，S-2 样品的性能最优，开路电压为 0.72 V、短路光电流密度为 16.00 mA·cm⁻²、填充因子为 0.648、转换效率为 7.59%。总的来说，硫掺杂 DSSCs 的效率的提高是由于硫掺杂后使得从染料注入到 TiO₂ 纳米晶的电子增多，提高了电子的传输速率，使得电池的短路电流密度增加，从而提高了电池的效率。

5. 致谢

感谢诸跃进教授的指导，以及实验室全体成员的帮助和支持。

参考文献 (References)

- [1] M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, 4(2): 145-153.
- [2] R. D. McConnell. Assessment of the dye-sensitized solar cell. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2002, 6(3): 273-295.
- [3] Q. Hou, Y. Zheng, J. Chen, W. Zhou, J. Deng and X. Tao. Visible-light-response iodine-doped titanium dioxide nanocrystals for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 3877-3883.
- [4] C. A. N. Fernando, I. Kumarawadu, K. Takahashi, A. Kitagawa and M. Suzuki. Crystal violet dye-sensitized photocurrent by participation of surface states on p-CuSCN photocathode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, 58(4): 337-347.
- [5] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [6] H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(23): 5483-5486.
- [7] T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(3): 454-456.
- [8] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler Jr. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 2002, 297(5590): 2243-2245.
- [9] H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto. Carbon-doped anatase

- TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chemistry Letters*, 2003, 32: 772-773.
- [10] S. H. Kang, S. H. Kim, J. Y. Kim and Y. E. Sung. Enhanced photocurrent of nitrogen-doped TiO₂ film for dye-sensitized solar cells. *Materials and Chemistry Physics*, 2010, 124: 422-426.
- [11] Q. Hou, Y. Zheng, J. Chen, W. Zhou, J. Deng and X. Tao. Visible-light-response iodine-doped titanium dioxide nanocrystals for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 3877-3883
- [12] H. Robert, G. Andrei, J. Salonen, et al. Carbon doping of self-organized TiO₂ nanotube layers by thermal acetylene treatment. *Nanotechnology*, 2007, 18(10): 1-4.
- [13] Y. L. Su, X. W. Zhang, S. Han, et al. F-B-codoping of anodized TiO₂ nanotubes using chemical vapor deposition. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(9): 2291-2298.
- [14] Y. Su, S. Chen, Q. Xie, et al. A silicon-doped TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2167-2172.
- [15] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A*, 2004, 265: 115-121.
- [16] X. H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi and T. Ishigaki. Pyrogenic Iron(III)-doped TiO₂ nanoparticles synthesized in RF thermal plasma: Phase formation, defect structure, band gap, and magnetic properties. *Journal of American Chemical Society*, 2005, 127(31): 10982-10990.
- [17] S. Liu, X. Chen. A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 48-55.
- [18] T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. *Chemistry Letters*, 2003, 32(4): 364-367.
- [19] D. I. Sayago, P. Serrano, O. Böhme, A. Goldoni, G. Paolucci, E. Román and J. A. Martín-Gago. Adsorption and desorption of SO₂ on the TiO₂(110)-(1 × 1) A photoemission study surface: A photoemission study. *Physical Review B*, 2001, 64: 2054021-2054028.
- [20] J. A. Rengifo-Herrera, E. Mielczarski, J. Mielczarski, N. C. Castillo, J. Kiwi and C. Pulgarin. Escherichia coli inactivation by N, S co-doped commercial TiO₂ powders under UV and visible light. *Applied Catalysis B*, 2008, 84(3-4): 448-456.
- [21] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamaoto, et al. Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(9): 5156-5160.
- [22] J. Baltrusaitis, P. M. Jayaweera and V. H. Grassian. Sulfur dioxide adsorption on TiO₂ nanoparticles: Influence of particle size, coadsorbates, sample pretreatment, and light on surface speciation and surface coverage. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(2): 492-500.
- [23] W. Ho, J. C. Yu and S. C. Lee. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(4): 1171-1176.
- [24] X. H. Tang, D. Y. Li. Sulfur-doped highly ordered TiO₂ nanotubular arrays with visible light response. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(14): 5405-5409.
- [25] E. M. Rockafellow, L. K. Stewart and W. S. Jenks. Is sulfur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation. *Applied Catalysis B*, 2009, 91: 554-562.
- [26] S. H. Kang, S. H. Kim, J. Y. Kim and Y. E. Sung. Enhanced photocurrent of nitrogen-doped TiO₂ film for dye-sensitized solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 124(1): 422-426.
- [27] S. Liu, X. Chen. A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation. *Journal of Hazard Materials*, 2008, 152(1): 48-55.
- [28] P. Prene. All-solid-state dye-sensitized nanoporous TiO₂ hybrid solar cells with high energy-conversion efficiency. *Advanced Materials*, 2006, 18(19): 2579-2582.