

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.06.025

DSSC 用钒掺杂二氧化钛薄膜的制备及性能表征

赖奇, 廖先杰, 张树立, 李俊翰, 吴恩辉, 钟璨宇

(攀枝花学院攀西科技创新中心, 攀枝花 617000)

摘要: 为获得高性能电池用二氧化钛薄膜, 采用射频磁控溅射法制备了掺 V 的 TiO_2 薄膜. 使用分光光度计、催化反应器和电化学工作站等研究了溅射时间、退火温度和掺钒量等对 TiO_2 薄膜光学性能、光催化性能和超亲水性和电学性能的影响. 研究表明溅射时间越长, 薄膜紫外光区的透射率越低. 3 h 条件下, 在小于 400 nm 区域内, 溅射薄膜的透射率已经降至 60% 以下. 退火温度对薄膜的亲水性能和光催化性能有一定的影响, 经 400 °C 退火的薄膜具有较好的光催化性能和超亲水性. 掺 V 使薄膜的吸收峰红移和禁带宽度变窄, 当掺杂量为 0.5% 时, TiO_2 薄膜红移量最大, 禁带宽度变也为 2.88 eV. 将制备的掺钒二氧化钛薄膜制备成染料敏化太阳能电池(DSSC), 结果表明掺 V 量为 0.5% 的二氧化钛薄膜的光响应范围增大, 所制备电池的开路电压和短路电流都高于未掺杂电池, 其中短路电流从 24.82 μA 增大到了 88.15 μA . 表明电池的综合性能有所提高.

关键词: 钒掺杂; TiO_2 薄膜; 射频磁控溅射; DSSC 电池; 性能

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)06-1289-06

Preparation and characterization of V-doped titanium dioxide films used for dye-sensitized solar cell

LAI Qi, LIAO Xian-Jie, ZHANG Shu-Li, LI Jun-Han, WU En-Hui, ZHONG Can-Yu

(Panxi Science and Technology Innovation Center, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: In order to obtain titanium dioxide film used for high performance Dye-sensitized solar cells (DSSC) the V-doped TiO_2 film was prepared by RF magnetron sputtering in this paper. The effects of sputtering time, annealing temperature and amounts of vanadium-doped (V-doped) on the optical properties, photocatalytic properties, super hydrophilicity and electrical properties of the TiO_2 film were investigated by spectrophotometer, catalytic reactor and electrochemical workstation. The results showed that the longer the sputtering time, the lower the transmittance of the thin film in the UV region. under the condition of 3 h sputtering time, the transmittance of the sputtered film has been reduced to below 60% in the region of less than 400 nm. The annealing temperature influences the hydrophilicity and photocatalytic properties of the films at a certain degree, and that at 400 °C is best. The absorption peak of the film was red shifted and the band gap became more narrow because of the doped V. When the doping amount was 0.5%, the red shift of TiO_2 film was the largest and the band gap was 2.88 eV. Then, DSSC was prepared by the V-doped TiO_2 thin films. The results showed that the range of the light response of TiO_2 thin film increased when the amount of doped V is 0.5%, and the open circuit voltage and short-circuit current are higher than that of the undoped, especially the short-circuit current increas-

收稿日期: 2017-03-03

基金项目: 攀枝花学院校级项目(0290100533)

作者简介: 赖奇(1976-), 男, 博士, 研究方向为材料物理与化学. E-mail: pzhilaiqi@163.com

esed from 24.82 to 88.15 μA , which showed that the performances of the cells were improved.

Keywords: V doping, TiO_2 film; Radio-frequency (R. F.); Dye-sensitized solar cells(DSSC); Performance

1 引言

纳米 TiO_2 制备的多孔膜具有孔隙率高、比表面积大的优点,它是整个太阳能电池的关键,直接关系到太阳能电池的效率. 纳米二氧化钛薄膜性能主要是受到:晶型结构、光催化性能、亲水性及电荷传输特性的直接影响. 从制备光阳极薄膜来讲,锐钛矿的禁带较宽使得它在光照下对应产生的光生电子和空穴的氧化—还原电极电势越高,光催化反应的能力强^[1-3]. 因此,在光敏电池中一般考虑使用锐钛矿型 TiO_2 . 锐钛矿型 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV(相当于 387.5 nm 的光子能量). 当照射光能量大于其禁带宽度,光激发电子从价带跃迁到导带,从而形成导带高活性电子(e^-)和价带正电的空穴(h^+). 导带电子是很好的还原剂,价带空穴是很好的氧化剂. 而它们还可以重新合并,使光能以热能或其他形式散发掉. 空穴具有强大反应活性,一般与表面的 H_2O 或 OH 离子反应形成具有强氧化性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,且大多数光催化氧化反应是直接或间接的利用空穴的氧化能完成. $\cdot\text{OH}$ 和空穴被认为是光催化的主要氧化剂. 光生电子也能与氧反应生成 HO_2 和 O_2^- 等活性氧. 另外, TiO_2 具有一定的光致亲水性. 关于纳米 TiO_2 薄膜的亲水性机理认为是由于在紫外光幅射下, TiO_2 表面结构产生了氧空位和电子, Ti^{4+} 转化为 Ti^{3+} , 而 Ti^{3+} 很容易吸收空气中的水分子. 当表面和水分子接触时,电子和水分子反应生成 OH , 这种自由基增强了水与 TiO_2 表面的相互作用,在氧空位区域 H_2O 与 TiO_2 表面的吸附由物理吸附变为化学吸附,宏观上表现为表面与水的接触角变小^[4]. 而高铁等^[5] 研究认为,其实光致亲水性机理,不仅是光催化的结果,最主要的是涉及到了晶体表面的结构变化.

为提高 TiO_2 的催化活性,增加参与光催化反应界面上的载流子转移反应的电子空穴对数量,对 TiO_2 进行掺杂改性的研究较多,包括:(1) 半导体表面贵金属沉积:即采用还原方法沉积 Pt, Pd, Ag, Au, Ru 等,以提高其催化活性^[6]; (2) 复合半导体:近年来研究的一些二元复合半导体如 TiO_2 -CdS, CdS-AgI 等由于 TiO_2 与半导体复合后增加了半导体吸收质子或电子的能力,表现出高于单一

组分的光催化活性^[7]; (3) 表面光敏化:通过将光活性化合物化学吸附或物理吸附于光催化剂表面,从而扩大激发波长范围,增大催化活性^[8]; (4) 过渡金属离子掺杂:即在半导体中掺杂不同价态的金属离子,使金属离子的掺杂在半导体晶格中引入缺陷位,或改变其结晶度,成为光生电子和光生空穴的捕获中心,影响电子—空穴对的复合,提高表面羟基位,改善光催化效率,在一定程度上可以加强半导体的光催化作用,并可使半导体的吸收波长范围扩展至可见光区. 掺杂 V 离子对提高催化性能很有效. 体现在作为电子的有效受体可减少 TiO_2 表面电子空穴对的复合,同时参与氧化还原反应,增加 OH 的生成数量. 如 Choi 等以氯仿氧化和四氯化碳还原为例,研究了与 Ti^{4+} 离子半径相近的 21 种金属离子对 TiO_2 的掺杂效果,表明 Fe^{3+} 、 V^{4+} 等掺杂能够显著提高其催化活性^[9-11]. Cratzel 研究表明掺入 Fe^{3+} 、 V^{4+} 能够有效地捕获光生电子,抑制电子—空穴的复合,提高光催化活性.

目前,纳米 TiO_2 薄膜的制备方法很多,包括溶胶凝胶法^[12]、水热反应法^[13]、溅射沉积法^[14]、丝网印刷^[15]等. 磁控溅射^[16]是一种新型、低温溅射镀膜技术. 其工艺容易控制,生产重复性好,适于大面积薄膜制备,便于工业化生产. 磁控溅射法是在与靶表面平行的方向上施加磁场,利用电场和磁场相互垂直的磁控臂原理,使靶表面发射的二次电子只能在靶附近的封闭等离子体内作螺旋式运动,二次电子在阴极区的行程增加,造成二次电子与气体分子碰撞几率增加,电离效率提高;同时减少了二次电子对基片的轰击,因此可实现低温高速溅射沉积薄膜特点. 采用磁控溅射方法镀膜并制备染料敏化太阳能电池性能,所得薄膜具有高质量、高密度、良好的结合性和强度^[17]. 笔者以降低成本、提高性能及提升在太阳能电池上的利用为重点,通过磁控溅射制备了掺钒纳米二氧化钛薄膜,并对其光学性能和电学性能进行了表征.

2 实验

2.1 制备方法

纳米 TiO_2 薄膜采用射频磁控溅射法制备. 仪器采用等离子真空镀膜设备(JGP-450,中科院沈

阳研究所),其中有1个射频溅射靶和2个直流溅射靶.实验以江苏镇江生产的98%的 TiO_2 为靶(粉末靶)进行射频溅射,以纯氩气为溅射气体.加氧对比样分别按照氩气和氧气的流量比(氩氧比)为:10:0、9:1、8:2进行溅射,本底真空度抽至 10^{-4} Pa数量级,溅射压力为5.0 Pa.溅射功率180 W,靶基距(靶材与基片的距离)为50 mm.在室温情况下溅射,基片使用清洗干净的普通载玻片,溅射后的薄膜样品经不同温度(300、400、500、600 $^{\circ}\text{C}$)进行退火.

DSSC电池按如下方法制备:将导电玻璃切成20 mm \times 20 mm大小的方块.超声清洗30 min以除去有机物.用射频磁控溅射和丝网印刷制备纳米 TiO_2 薄膜电极.其中,丝网印刷采用250目孔板手工印膜,薄膜原料为P25(使用松油醇溶解).将制备的多孔膜电极取出,在暗室条件下浸泡在配置好的染料溶液($\text{N719}; 5 \times 10^{-4}$ mol/L,无水乙醇溶解)中浸泡24 h,使多孔膜电极充分吸附染料.取出后使用无水乙醇冲洗表面的染料,然后自然晾干.电解质溶液的配置采用:乙腈(溶剂)+0.5 mol/L KI+0.05 mol/L I_2 +0.4 mol/L 4-叔丁基吡啶(电荷复合抑制剂,小药瓶称量),先将乙腈放入试管中,然后加入其他物质.振荡后密封暗处保存.将清洗好的导电玻璃用蒸馏水、无水乙醇洗净并吹干,将用松油醇溶解的氯铂酸旋涂在导电玻璃的导电面上,放入箱式电阻炉内390 $^{\circ}\text{C}$ 热处理30 min后,停止加热待冷却后取出(可以反复几次).配好后即制备获得镀铂对电极.将浸泡在染料中的多孔膜电极取出,用无水乙醇冲洗吸附在表面的染料,阴干;将涂覆多孔电极膜面与铂金修饰的对电极面交错结合交错部分约4 mm,滴入适量电解质溶液组装成DSSC电池后进行性能测试.

2.2 性能测试

薄膜的透射光谱和吸收光谱用722分光光度测量(测量范围320~1000 nm),并根据吸收光谱计算薄膜的禁带宽度.亲水性通过不同光照时间(0、1、2 h)后薄膜与液滴接触角的变化,判定其亲水性能.亲水将薄膜放置于254 nm紫外光源下照射(激活),将1 μL 水滴滴在样品上,测量水滴直径后转化成接触角随光照时间的变化.由于采用微量进样器在薄膜表面滴上水滴,液滴体积很小,重力对液滴形状的改变可略去,因此采用量高法测量接触角的大小.

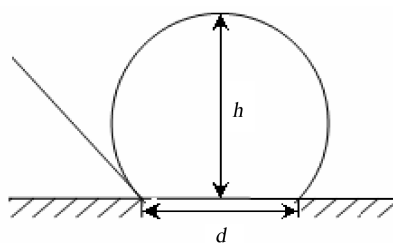


图1 接触角示意图

Fig. 1 Schematic diagram of contact angle

光催化降解亚甲基蓝溶液反应在光催化反应器中进行.实验采用8 W紫外光灯为光源.光催化分析实验操作如下:量取20 mg \cdot L $^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液300 ml,先约50 ml亚甲基蓝溶液放入200 ml烧杯中.再准确称取0.08 g TiO_2 或 TiO_2 NT-GO复合材料样品,也放入同一烧杯.溶液搅拌均匀后用超声清洗机超声10 min,然后连同剩余的亚甲基蓝溶液转入催化反应器中,通空气吹扫10 min,移取5.5~6.0 ml溶液样品,用离心机离心后,用722可见分光光度计在665 nm处测定上层清液的吸光值(记为 A_0).再接通光源(紫外光)开始光催化反应.持续通光2 h,每10 min从石英反应瓶中采集一次溶液样品,离心后通过分光光度计在665 nm处测定溶液样品吸光度(A).根据朗伯比尔定律算出溶液浓度.

电池I-V曲线的测定使用电化学工作站(CHI600B,上海辰华)对电池的光电转化效率进行测试.模拟光源采用长春博盛量子科技生产的BOS-X500-2型太阳模拟器,光源为500 W的氙灯,达到电池表面的光强 ~ 100 mW/cm 2 .采用线性伏安扫描法,扫描范围为-0.1~1.0 V(按实际情况扫描范围可以变化),扫描速率为0.015 V/s.

3 结果及讨论

3.1 溅射时间对 TiO_2 薄膜透射率的影响

通过单因素试验考察了溅射时间对 TiO_2 薄膜的透射率的影响,其结果如图1所示.由图1可知,溅射时间对薄膜透射率有明显影响.其中溅射时间紫外光区透射率影响较大,对可见区影响较小.在小于400 nm区域的紫外光区,随着溅射时间的加长,透射率变化均很明显,3 h溅射薄膜的透射率已经降至60%以下.随频率降低至340 nm,其透射率已降至50%以下.而在可见光范围内其平均透射率达80%以上.由于 TiO_2 薄膜的吸收区域在紫外区,其禁带宽度为3.2 eV(锐钛矿),可见光无法将其激发.而在此区域内,透射率的降低使得从价带注入

到导带中的电子减少,这样降低了电子-空穴对的数量,从而降低了空穴对光生电子的捕获.但是,溅射时间过长薄膜在可见光区域的透射率也会降低,就会影响到染料分子的激发.所以,薄膜的透射率对实验结果的影响较大.从吸收光谱看,随着溅射时间增长,薄膜吸光度随之增大.根据朗伯-比尔定律^[25]: $A=Kbc$ 可知,吸光度 $A \propto b$ (薄膜厚度).可见吸光度增大,表征的是薄膜厚度的增加.

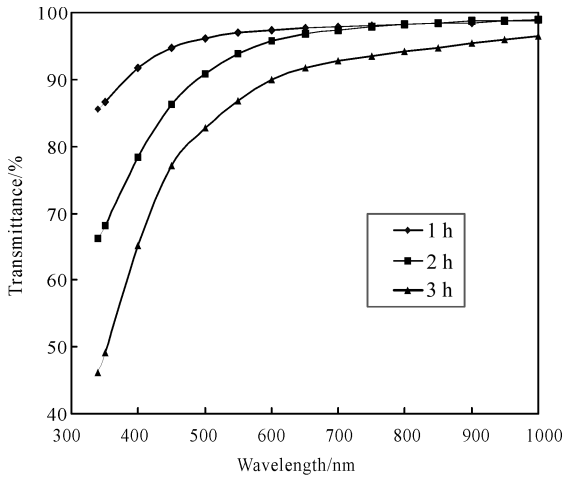


图 2 不同溅射时间下 TiO₂ 薄膜的透射光谱
Fig. 2 Transmittance spectrum of TiO₂ thin films with different sputtering time

3.2 退火温度对 TiO₂ 薄膜性能的影响

3.2.1 退火温度对薄膜亲水性能的影响 表 1 为紫外光照前后薄膜与液滴接触角的变化情况.由表可知,温度较低的样品具有较小的接触角.随温度增加,其接触角变大.而光照时间越长,其接触角均变小.光照 2 h 后薄膜与液滴的接触角都小于 5°.一般认为,接触角小于 15°时具有强亲水性,接触角小于 5°时具有超亲水性.可见,溅射制备的薄膜在紫外灯照射下具有超亲水性.

表 1 紫外光照射下接触角的变化情况

样品	光照前	光照 1 h	光照 2 h
300 °C	20.40°	1.33°	0.96°
400 °C	28.08°	2.07°	1.22°
500 °C	35.48°	6.36°	4.64°
600 °C	31.28°	1.75°	1.84°

3.2.2 退火温度对薄膜光催化性能的影响 一般认为 TiO₂ 光催化反应动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 模型.根据吸附理论,当分子占据催化剂表面的单一位置且不分离,吸附分子在催化剂表面吸附浓度很低或吸附很弱时,即 $K[C] \ll 1$ 时,在这种情况下达到吸附平衡后,L-H 方程可以简

化为: $-\ln(C/C_0) = K't$.实验中,TiO₂ 薄膜光催化降解亚甲基蓝的反应符合此一级动力学模型,其降解常数 K' 的大小可以直接反映光催化能力的强弱.根据实验数据,作出了 $\ln(C/C_0)$ 与 t 的关系曲线,如图 2 所示.300~600 °C 对应的降解常数分别为:0.1205、0.1384、0.0546、0.0567.可以发现,退火温度为 400 °C 时,其光催化的能力最强,这应该和薄膜的晶格结构及比表面积有关.孟凡明等^[18]研究表明.退火温度低于 400 °C 时,TiO₂ 薄膜为无定形的非晶状特征,当温度上升到 600 °C 时,出现了锐钛矿和金红石相 TiO₂.所以,在 400 °C 时 TiO₂ 薄膜很可能转化为锐钛矿结构,具有很强的光催化能力.而 500 °C 光催化效果不佳,可能是由于退火温度的进一步升高没有对薄膜结构产生显著的影响,却使 TiO₂ 晶粒长大,使薄膜的比表面积减小,从而降低了 TiO₂ 薄膜的光催化性能.

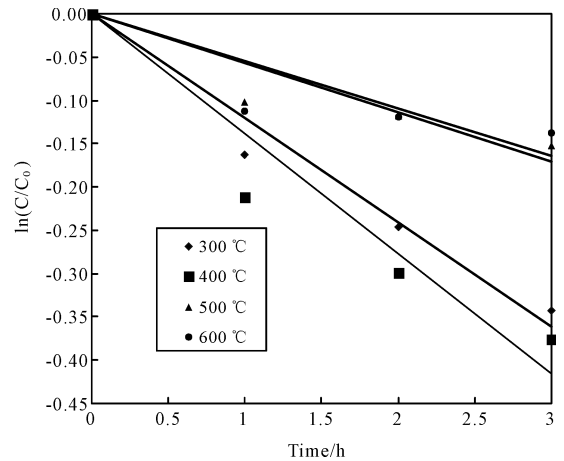


图 3 TiO₂ 薄膜在紫外光照射下对亚甲基蓝的降解效果(退火温度分别为 300,400,500,600 °C)

Fig. 3 Decomposition of methylene blue under UV irradiation by TiO₂ thin films annealed at different temperatures (300, 400,500,600 °C)

3.3 掺杂量对 TiO₂ 薄膜吸收光谱和禁带宽度的影响

实验主要研究掺杂(V₂O₅)后薄膜吸收光谱和禁带宽度的变化.图 3 为掺杂(V₂O₅)后不同掺杂溅射薄膜的吸收光谱.可以发现,掺杂后薄膜的吸收峰都发生了红移,其中以掺杂 0.5% V₂O₅ 红移量最大.图中没有明显看出吸收边的红移,可能是溅射靶材压制条件不一造成溅射速率不同,造成吸光度的纵向差异.但从吸收峰的红移及吸收边的趋势判断,吸收边应该发生了红移.众所周知,如果量子尺寸效应占主要权重,最终引起吸收边的蓝

移;若表面效应占主要权重则会导致吸收边红移. 从表面效应来解释红移现象,就是由于杂质的掺入使纳米颗粒的表面发生畸变,键态严重失配导致波函数靠近或重叠的结果. 从微观来讲,是由于空穴和杂质的存在使 TiO₂ 平均原子间距 R 增大,使晶增强度 D_q 减弱,导致其能级间距变小而产生的结果. 而吸收峰的红移使薄膜的光谱响应范围增大,有提高光催化效果的潜力.

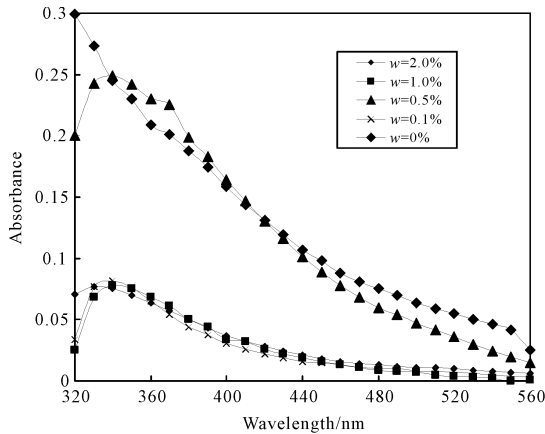


图 4 不同钒掺杂量 TiO₂ 薄膜的吸收光谱
Fig. 4 Absorption spectra of films with different doping amount

吸收边的红移还可以通过其禁带宽度变化得知. 根据半导体吸光度(A)与禁带宽度(E_g)的关系式(Ahν)² = hν - E_g,以(Ahν)²为纵坐标,以 hν (hν=1240/λ(nm))为横坐标,得到(Ahν)²和 hν 的关系曲线. 将曲线中直线部分延至(Ahν)²=0 处,与 X 轴的交点即为估计值的禁带宽度 E_g. 根据实验吸光度数据,作出不同掺杂下溅射制备的 TiO₂ 薄膜的禁带宽度,如图 4 所示. 可以看出,本实验制备的未掺杂 TiO₂ 纳米薄膜的光学禁带宽度为 3.30 eV,这比实际锐钛矿型纳米 TiO₂ 的禁带理论值 3.20 eV 略大,主要是量子尺寸效应导致的结果. V₂O₅ 的掺入使得 TiO₂ 薄膜的禁带宽度变窄,这与光谱分析的结果一致,印证了吸收边的红移. 根据图 4 数据获得不同掺杂 TiO₂ 薄膜的光学禁带宽度(表 2),由表可知,掺杂为 0.5% V₂O₅ 的 TiO₂ 薄膜禁带宽度最窄,为 2.88 eV. 光学禁带宽度对电池性能的影响较大,禁带宽度增加有利于光生电子和空穴对的分离,从而提高开路电压;禁带变窄使薄膜吸收边红移,可以增加薄膜光谱响应范围,为进一步提高太阳能电池的光电转化效率提供可能. 所以,适当的禁带宽度和吸收边的移动要综合考虑薄膜的多方面情况.

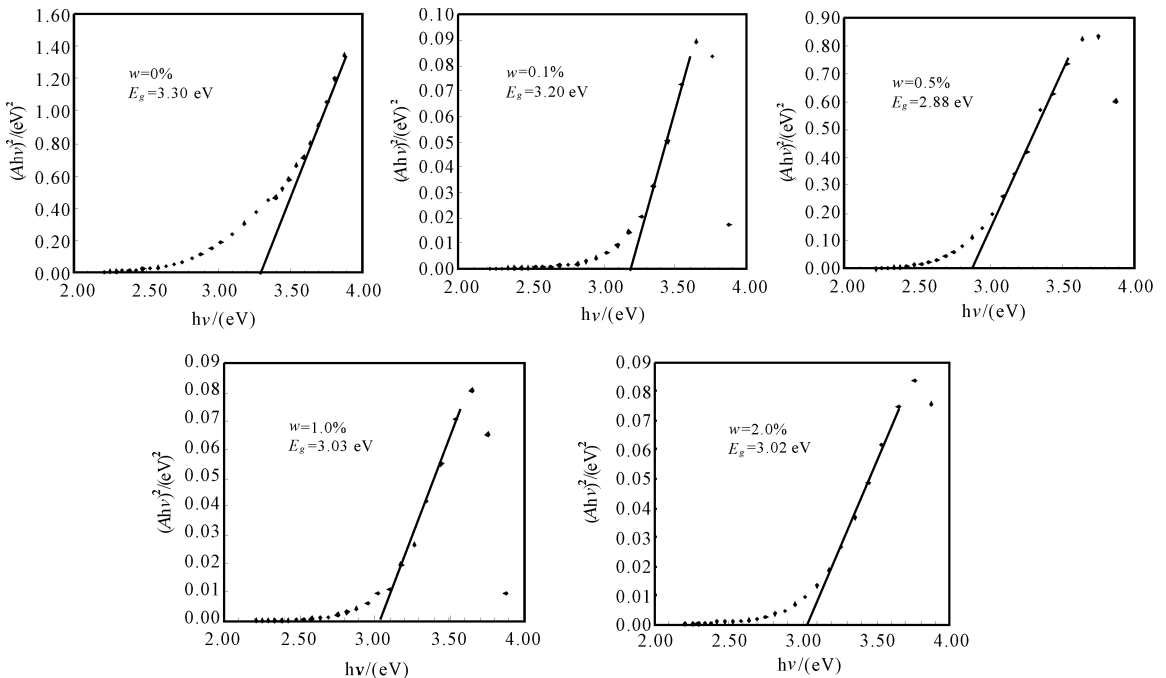


图 5 不同钒掺杂量下的 TiO₂ 薄膜禁带宽度

Fig. 5 The plot of (Ahν)² vs. energy of TiO₂ thin films fabricated by sputtering with different doping amount

3.4 掺杂量对二氧化钛薄膜光响应范围的影响

为表征钒掺杂对二氧化钛薄膜光影响范围的影响,研究了 5 h 条件下二氧化钛薄膜中未掺杂和掺 V₂O₅ 0.5% 时所制备的 DSSC 电池的 I-V 特性,

结果如图 5 所示. 从图中可以看出,掺杂后的电池性能得到了较大的提高. 未掺杂和掺 V₂O₅ 0.5% 电池的 V_{oc} 和 I_{sc} 分别为: 24.82 μA、434.2 mV 和 88.15 μA、494.9 mV,可见主要是提高了短路电

流. 这可能是由于 TiO_2 薄膜的光响应范围中的电子增多, 光生电流逐渐增大; 也可能是掺杂后薄膜禁带变窄, 电子的激发更容易, 且电子的迁移能力大于电子与空穴复合的能力, 再加上致密的溅射层阻止了电子与电解质的复合, 降低了暗电流, 从而体现出短路电流及开路电压的增大. 未掺杂和掺钒电池的光电转化效率分别为: 0.0512% 和 0.204% , 有效的提高了电池的光电转化效率. 可见, 掺钒的二氧化钛薄膜的光响应范围增大, 提高了电池的综合性能.

表 2 不同钒掺杂量下 TiO_2 薄膜的光学禁带宽度

Tab. 2 The optical band gap of TiO_2 film with different doping amount

V_2O_5 (wt%)	0	0.1	0.5	1.0	2.0
薄膜的禁带 E_g (eV)	3.30	3.20	2.88	3.03	3.02

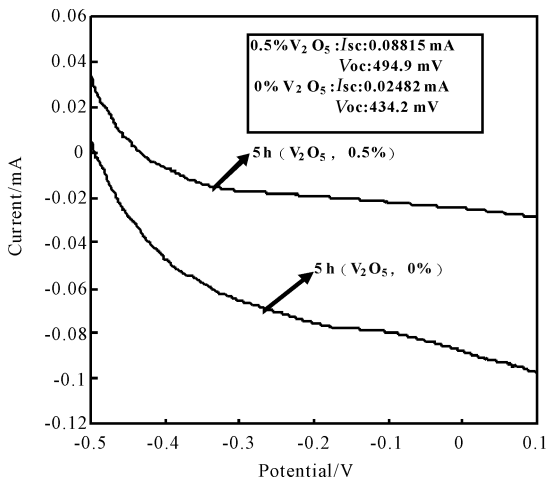


图 6 未掺杂和掺 V_2O_5 0.5% 时电池的 I - V 特性曲线

Fig. 6 I - V curve of solar cells based on TiO_2 film electrodes with undoped and doped with 0.5% V_2O_5

4 结 论

采用射频磁控溅射法在靶材中掺入 V_2O_5 制备了 TiO_2 薄膜, 并对其光学性能和电学性能进行了研究, 结论如下: (1) 溅射时间对薄膜紫外光区的透射率影响较大, 对可见光区的透射率影响小, 在可见光区薄膜的平均透射率达 80% 以上. (2) 退火温度对薄膜的亲水性能和光催化性能有一定的促进作用. (3) 掺 V_2O_5 后薄膜吸收峰发生红移、禁带宽度变窄, 其中以掺 V_2O_5 0.5% 时制备的薄膜红移量最大、禁带宽度变窄至 2.88 eV. (4) 掺钒后的二氧化钛薄膜的光响应范围增大, 所制备的 DSSC 电池的短路电流和开路电压都高于未掺杂电池, 提高了电池的综合性能.

参考文献:

- [1] 郝晶玉, 刘宗怀. 纳米二氧化钛催化剂的研究进展 [J]. *Ti 工业进展*, 2007, 24: 39.
- [2] 沈杰. I 射频溅射制备纳米二氧化钛薄膜及其光致特性研究 II 含非线性缺陷层的一维光子晶体研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2004.
- [3] 赵丽特. 磁控溅射纳米二氧化钛薄膜的制备及相关特性研究 [D]. 广东: 暨南大学, 2004: 39.
- [4] 刘小珍, 何杰, 徐新华等. 光诱导 TiO_2 薄膜超亲水性的研究 [J]. *山西化工*, 2006, 26: 13.
- [5] 高铁, 钱朝勇, 于向阳. TiO_2 表面超亲水性 [J]. *材料导报*, 2000, 15: 27.
- [6] Rufus I B, Ramakrishnan V, Viswanathan B, et al. Rhodium and rhodium sulfide coated cadmium sulfide as a photocatalyst for photochemical decomposition of aqueous sulfide [J]. *Langmuir*, 1990, 6: 565.
- [7] Vogel R, Hoyer P, Weller H. Quantum-sized PbS , CdS , Ag_2S_3 and Bi_2S_3 particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors [J]. *J Phys Chem*, 1994, 98: 3183.
- [8] Martin I, Hondaak J H, Hartland G V. Effect of structures on electron transfer reaction between anthrane dye and TiO_2 nanoparticles [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 9508.
- [9] 丁永萍, 谷中明, 刘文芳, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 复合物的制备及莼菜红降解性能的研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2015, 52: 1331.
- [10] Litter M I, Navio J A. Photocatalytic properties of iron doped titania semiconductors [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1996, 98: 171.
- [11] 赖奇, 朱世富, 刘国钦, 等. 工业 TiOSO_4 液直接沉淀法制备二氧化钛/膨胀石墨吸附-光催化材料 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2009, 46: 1096.
- [12] 苏燕. 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 纳米薄膜及其在太阳能电池中的应用 [D]. 河北: 河北工业大学, 2008.
- [13] 沈晶晶, 刘畅, 朱育丹, 等. 介孔 TiO_2 的水热法制备及其光催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2009, 25: 1013.
- [14] 赵鑫, 王星明, 黄松涛, 等. 溅射法镀二氧化钛薄膜靶材及工艺研究进展 [J]. *稀有金属*, 2006, 30: 177.
- [15] 南辉, 林红, 张璟, 等. 染料敏化太阳能电池丝网印刷浆料中有机造孔剂对电池性能的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28: 440.
- [16] 蓝鼎, 罗欣莲. TiO_2 薄膜的制备方法及其对染料敏化太阳能电池性能的影响 [J]. *感光科学与光学*, 2003, 21: 262.
- [17] 林琳. 染料敏化太阳能电池中 TiO_2 薄膜电极的制备及应用 [D]. 福建: 华侨大学, 2007: 19.
- [18] 孟凡明, 曹春斌, 孙兆奇. 退火时间对 TiO_2 薄膜光学性能的影响 [J]. *压电与声光*, 2008, 309: 58.