

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.09.006

SiO₂-TiO₂ 复合膜在染料敏化太阳能电池中的应用

牛海红, 邵 军

(合肥工业大学 电气与自动化工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要:文章通过 Stöber 法合成粒径为 300 nm 的 SiO₂ 纳米球,将该纳米球以乙醇为溶剂配置成一定浓度的悬浮液,通过旋涂法使其在染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)的光阳极 P25 上形成一层薄膜,再将形成的 P25-SiO₂ 复合膜放入 TiO₂ 溶胶中浸泡一定时间,使得光阳极上的 SiO₂ 纳米球被 TiO₂ 纳米粒子包裹,形成 SiO₂-TiO₂ 核壳结构薄膜。与没有散射层的 DSSCs 相比,以该核壳结构薄膜作为 DSSCs 的光散射层电池的光电转换效率提高了 18%。

关键词:SiO₂ 纳米球;旋涂法;SiO₂-TiO₂ 核壳结构薄膜;散射层;染料敏化太阳能电池(DSSCs)光阳极

中图分类号:TM914.42 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)09-1185-06

Application of SiO₂-TiO₂ composite film in dye-sensitized solar cells

NIU Haihong, SHAO Jun

(School of Electrical Engineering and Automation, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract:In this paper, Stöber method was applied to synthesizing 300 nm SiO₂ nanospheres, which was dissolved in absolute ethyl alcohol to form a suspension liquid containing various concentrations. A nano-film was fabricated by coating SiO₂ suspension liquid on P25 photoanode of dye-sensitized solar cells(DSSCs) via spin coating method. Then, the P25-SiO₂ composite film was immersed in the TiO₂ sol for a certain time. Therefore, the SiO₂ nanospheres on P25 photoanode were packed by TiO₂ nanoparticles and a film containing core-shell structure was obtained. When the SiO₂-TiO₂ core-shell structure film was employed as the scattering layer of DSSCs, the efficiency of cells increases 18% compared with that of the DSSCs without the scattering layer.

Key words:SiO₂ nanosphere; spin coating method; SiO₂-TiO₂ core-shell structure film; scattering layer; dye-sensitized solar cells(DSSCs) photoanode

在过去的几十年里, TiO₂ 纳米粒子因具有优异的化学稳定性、光学性能、无毒和紫外吸收等性能,被广泛应用于光、电、化学、医疗等领域^[1-4]。SiO₂ 纳米颗粒是优异的纳米模板材料,合成方法简单,文献报道较多的合成 SiO₂ 纳米球颗粒的主要方法是 Stöber 法^[5]。颗粒尺寸均一的单分散 SiO₂ 颗粒易于形成绚丽多彩的光子晶体^[6-7]。据报道,核壳结构的物理和化学性质会优于其单个组分,如核壳结构的稳定和分散特性均优于单一核或壳材料^[8-9],因此具有核壳结构的 SiO₂-TiO₂

粒子在光电器件中应用潜力较大。文献^[10]研究表明:一方面,具有核-壳结构的纳米粒子的散射能力取决于核、壳材料的自身折射率之差, TiO₂ 的折射率为 2.40, SiO₂ 的折射率为 1.46, 如此高的折射率之差(0.94)易于提高 SiO₂-TiO₂ 粒子的光散射能力;另一方面,该散射能力也取决于壳的厚度、粒度分布、形状等因素,当 TiO₂ 壳的厚度过厚时,作为核心的 SiO₂ 粒子的特性将失效。

核壳粒子在染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)中的一类应用是作为光

收稿日期:2022-08-15;修回日期:2022-09-15

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51802067)

作者简介:牛海红(1978—),女,甘肃兰州人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师。

阳极的背散射层^[11-12]。背散射层会造成光散射,使得未被光阳极吸收的光进一步被反射而再次吸收,从而增加器件的光吸收能力,最终提高 DSSCs 的光电转换效率。传统 DSSCs 中以 SiO₂-TiO₂ 核壳结构作为反射层制备光阳极的方法是先合成具有核壳结构的 SiO₂-TiO₂ 纳米颗粒,使用该颗粒制备成便于丝网印刷的浆料,制备光阳极薄膜的散射层^[11]。该方法制备浆料的过程繁琐,在光阳极上直接制备 SiO₂-TiO₂ 核壳结构的光散射层,可大幅降低 DSSCs 制备周期。制备 SiO₂ 膜的方法应用较广泛的是垂直沉积法^[13],沉积时间过长,且沉积得到 SiO₂ 膜厚度不易控制。

根据 Mie 散射理论^[10],球形颗粒是有效的散射体,具有高折射率的球形颗粒当其尺寸与光的波长相当时,会反射大部分的光。因此本文首先通过 Stöber 法合成 300 nm 的 SiO₂ 纳米球,优化了 SiO₂ 在无水乙醇中的体积分数,在 DSSCs 的光阳极 P25 上旋涂溶于无水乙醇的 SiO₂ 纳米球制备排列较为规则的 SiO₂ 矩阵膜;然后将制备好的基于 P25 之上的 SiO₂ 矩阵膜浸入含有钛酸异丙酯、乙醇、乙酰丙酮、盐酸、去离子水的 TiO₂ 溶胶中一定时间,研究浸泡时间对壳厚度的影响;将浸泡后的产物在马弗炉中高温煅烧得到 SiO₂-TiO₂ 核壳结构复合膜,对该复合膜进行物相结构、表面形貌等表征;对基于 SiO₂-TiO₂ 核壳结构光阳极的 DSSCs 器件的光电性能进行研究,优化得到光电转换效率为 7.15% 的 DSSCs 器件,与未加散射层的器件相比,其性能提高了 18%。

1 实验部分

1.1 材料

钛酸异丙酯(C₁₂H₂₈O₄Ti)、无水乙醇、乙酰丙酮、盐酸(分析纯)、醋酸、松油醇均购于国药集团化学试剂有限公司;N719 染料购于武汉晶格太阳能有限公司;碘化锂、乙腈均购于 SIGMA-ALDRICH 公司。

1.2 SiO₂ 纳米颗粒的制备

运用 Stöber 法合成粒径约为 300 nm 的 SiO₂ 纳米球,离心干燥,得到 SiO₂ 纳米球粉末。

1.3 TiO₂ 光阳极的制备

通过丝网印刷法,将制备好的 P25 浆料^[14]印刷在掺氟的氧化锡(FTO)玻璃基底上;干燥后放入马弗炉经过梯度升温至 500 °C 后,保持 30 min。其中膜厚可通过丝网印刷次数来控制。将薄膜浸泡在 0.5 mmol/L 的 TiCl₄ 水溶液中,在 70 °C 下

保持 30 min,使薄膜表面钝化;在马弗炉中沿用之前所用的梯度升温曲线,温度升高至 500 °C 时,保持 30 min。

1.4 基于 SiO₂-TiO₂ 复合膜光阳极的制备

以 300 nm 的 SiO₂ 纳米球为溶质,乙醇为溶剂,配置体积分数分别为 1%、3%、5% 的 SiO₂ 悬浮液,分别以旋涂法在 P25 光阳极上制备 SiO₂ 膜;再以钛酸异丙酯为前驱物,乙醇为溶剂,加入乙酰丙酮、盐酸、去离子水等配置 TiO₂ 溶胶。将含不同体积分数 SiO₂ 的 P25/SiO₂ 膜浸泡在 TiO₂ 溶胶内一定时间后取出,在马弗炉中 500 °C 煅烧得到 SiO₂-TiO₂ 复合膜,分别命名为 ST1 (SiO₂ 体积分数为 1%)、ST2 (SiO₂ 体积分数为 3%)、ST3 (SiO₂ 体积分数为 5%)。

样品 ST1 的制备过程如下:

1) 0.159 g SiO₂ 纳米微球粉末溶解在 20 mL 无水乙醇中,超声 2 h。

2) 用移液枪每次取 200 μL 的 SiO₂ 悬浮液,滴在玻璃上使其完全覆盖后,以转速 3 000 r/min,旋涂 30 s,重复 20 次,旋涂制备 SiO₂ 膜。

3) 将 5 mL 钛酸异丙酯依次加入 50 mL 乙醇、2 mL 乙酰丙酮、1 mL 盐酸、5 mL 去离子水,搅拌 30 min。

4) 置于干燥箱在 45 °C 下保温 24 h,得到 TiO₂ 溶胶。

5) 将制备好的 SiO₂ 膜水平放置于 TiO₂ 溶胶中浸泡 10 min。

6) 将浸泡后的复合膜在加热台上 80 °C 加热 1 min,马弗炉中以 5 °C/min 升温速率升温至 500 °C 后保持 2 h。

7) 待 SiO₂-TiO₂ 复合膜冷却到 100 °C 后,在 N719 染料中以室温封闭浸泡 24 h;最后取出薄膜,以无水乙醇冲洗,吹干后待用。

ST2、ST3 的制备过程同 ST1 的制备过程,步骤 1) 中 SiO₂ 纳米球质量分别变为 0.488、0.830 g。

1.5 铂对电极的制备

在 FTO 玻璃上丝网印刷铂浆料,再放入马弗炉中以 450 °C 煅烧 45 min,等冷却到室温后得到铂对电极。

1.6 DSSCs 的封装

将制备好的光阳极和对电极对叠,内衬回字形 Surlyn 1702 热封膜,按照三明治结构组装成有效面积为 0.5 cm×0.5 cm 的 DSSCs 电池。注入电解液,密封。电解质溶液为碘化锂(0.045 mol/L)、碘(0.030 mol/L)、叔丁基吡啶与乙腈/戊腈(体积

比为 85 : 15) 的混合溶液。

1.7 性能表征

复合膜的表面形貌和微观结构通过 Gemini 500 热场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 进行分析。使用显微共焦激光拉曼光谱仪 (LabRAM HR Evolution) 对复合膜的分子结构进行表征。使用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对样品的晶体结构进行表征。用太阳光模拟器 (Oriol Sol 3A Solar Simulator, USA) 和 Keithley 2400 数字源表对 DSSCs 进行光电流密度-电压 ($J-V$) 光伏性能测定, 所用光源为 500 W 的氙灯 (AM1.5), 光功率密度为 100 mW/cm², 电池的有效面积为 0.25 cm²。采用 Qtest Station 1000 ADI 系统 (Crowntech 公司) 对电池的入射单色光-电子转换效率 (monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE) 进行测试, 所用光源为 300 W 的氙灯。

2 结果分析

2.1 SiO₂ 膜和 SiO₂-TiO₂ 复合膜的形貌表征

以不同体积分数的 SiO₂ 溶液在 FTO 基底上旋涂 20 次所得到的 SiO₂ 膜如图 1 所示。从图 1 可以看出, 得到的 SiO₂ 膜为非晶光子晶体, 具有结构色。因为光子晶体的结构色是由可见光与光子晶体相互作用的布拉格衍射导致的, 所以可以根据 Bragg 定律^[15] 计算出其光子带隙的中心波长 λ , 根据 λ 的值来预测光子晶体的结构色。最终通过带入简化得到 λ 的计算公式为:

$$\lambda = 2.2D \quad (1)$$

其中, D 为纳米球直径。

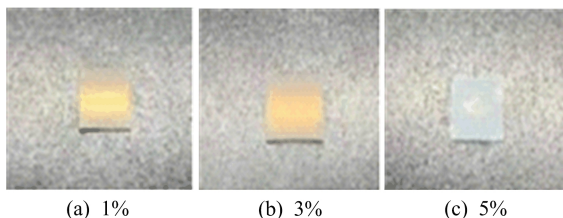


图 1 不同体积分数的 SiO₂ 溶液旋涂得到的 SiO₂ 膜的照片

根据 Bragg 定律, 以 300 nm 大小的粒子制备的薄膜显示出的结构色应为红色 (605 ~ 700 nm)。从图 1 可以看出, 本研究以旋涂法所得的 SiO₂ 光子晶体膜显示出橙色 (595 ~ 605 nm), 这与 Bragg 定律计算得到的颜色波长略有偏差, 其原因在于 Bragg 定律是在理想情况下, 结构色薄

膜中的 SiO₂ 纳米球粒径分布均匀, 且以典型的六方堆积方式密排, 形成面心立方结构中的 (111) 晶面。但本研究制备的 SiO₂ 纳米球粒径有部分小于 300 nm, 因此中心波长 λ 小于 605 nm, 出现蓝移现象, 且不能严格按照六方堆积方式密排。从图 1 还可以看出, SiO₂ 光子晶体薄膜的颜色依赖于 SiO₂ 溶液的体积分数, 当体积分数为 1% 时, SiO₂ 光子晶体膜为淡橙色; 当体积分数为 3% 时, SiO₂ 光子晶体膜橙色加重, 饱和度增加; 当体积分数达到 5% 时, 制备的薄膜颜色不均匀、几乎无结构色, 且难以形成均匀的薄膜。

用 SEM 进一步观察以不同体积分数的溶液在 FTO 基底上旋涂得到的 SiO₂ 光子晶体膜的表面形貌, 如图 2 所示。

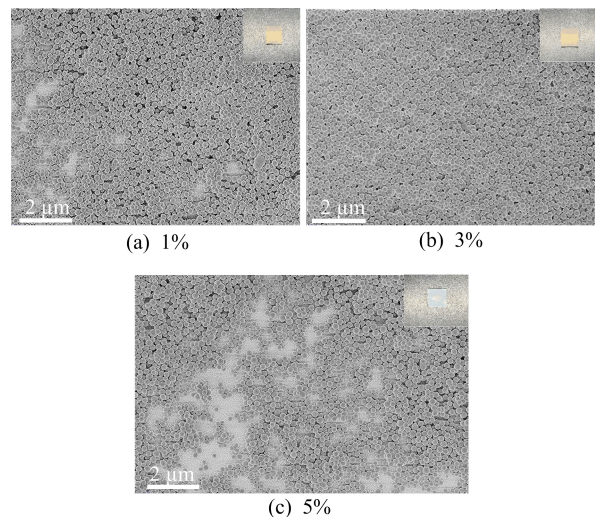


图 2 不同体积分数的 SiO₂ 溶液旋涂制备的 SiO₂ 膜的 SEM 图

从图 2 可以看出: 以体积分数 1% 的溶液旋涂时, SiO₂ 纳米薄膜存在少许空隙; 以体积分数 3% 的溶液旋涂时, SiO₂ 纳米球分布均匀致密; 以体积分数 5% 的溶液旋涂时, 出现较多空隙, 且 FTO 基底出现大面积裸露。因此, 体积分数 3% 的 SiO₂ 溶液旋涂得到的光子晶体膜结构色比体积分数为 1% 的 SiO₂ 溶液旋涂得到的更为饱和。而当 SiO₂ 体积分数进一步增加达到 5% 时, 又出现比体积分数 1% 更多的空隙, 几乎不显示结构色, 说明并不是旋涂溶液体积分数越大, 制备的膜的结构色就越饱和, 膜就越完整。溶液体积分数为 3% 形成的膜结构完整, 颜色饱和度高, 该体积分数溶液适合采用旋涂法制备 SiO₂ 光子晶体膜。

根据 Mie 散射理论^[10], 大小与光波长相当的粒子是有效的散射粒子, 且散射体与周围介质的

折射率差异越大,光散射越大。因为 SiO_2 和 TiO_2 (锐钛矿) 的折射率分别约为 1.46 和 2.40, 两者之间折射率差异较大, 所以 SiO_2 - TiO_2 核壳结构颗粒的光散射能力应该比 SiO_2 或 TiO_2 更好, 更适合作为 DSSCs 光阳极的散射层。文献 [8] 研究表明, SiO_2 - TiO_2 核壳结构并不是 TiO_2 壳的厚度越厚越好。随着 TiO_2 壳的厚度越来越厚, 壳结构的透明度越来越低, 使得光很难作用在 SiO_2 核结构上, 折射率的差异变得很小, 核壳结构的散射性趋近于 TiO_2 。为了优化得到最佳的壳厚度, 通过 SEM 表征了 TiO_2 溶胶浸泡时间对壳厚度及薄膜形貌的影响, 并研究了浸泡后得到的复合粒子的粒径, 且能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对其进行分析, 结果如图 3 所示。从图 3a、图 3b 可以看出: 当浸泡时间为 10 min 时, TiO_2 粒子较均匀地包裹住 SiO_2 粒子, 形成了壳结构; 当浸泡时间为 15 min 时, TiO_2 在包裹 SiO_2 后, 又在复合膜表面形成了一层过覆盖的 TiO_2 膜, 使得部分本来较分散的多个 SiO_2 - TiO_2 核壳粒子被 TiO_2 包裹, 形成了更大的粒子, 且粒径要远大于浸泡 10 min 所得的粒子。因此本文选择 TiO_2 溶胶的浸泡时间为 10 min。

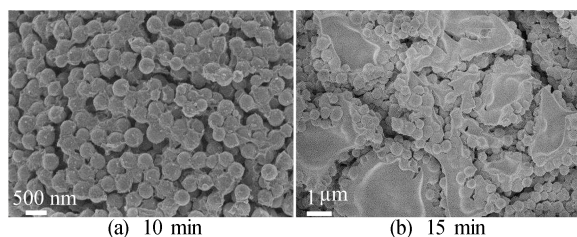


图 3 TiO_2 溶胶浸泡时间对壳厚度及薄膜形貌的影响

由于体积分数为 3% 的 SiO_2 光子晶体膜优于其他体积分数的薄膜, 因此本文对 ST2 样品进行 SEM 和 EDS 进一步表征分析, 结果如图 4 所示。

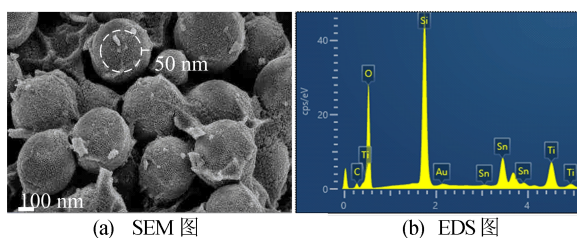


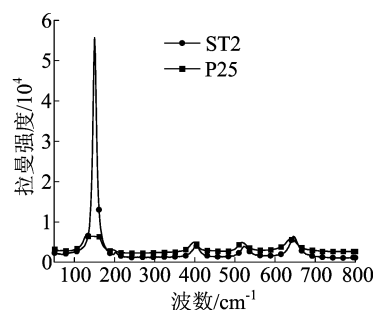
图 4 ST2 的表面 SEM 及 EDS 图

从图 4a 可以看出, SiO_2 光子晶体膜浸泡 10 min 后, SiO_2 纳米球已经被 TiO_2 包裹, 原本的

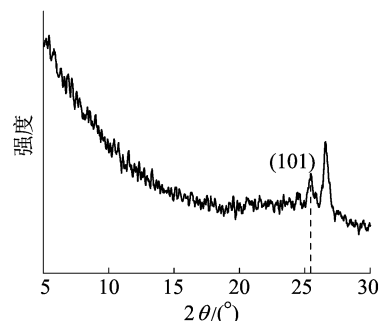
纳米球直径为 300 nm, 而 ST2 中的纳米球直径为 400 nm, 因此 TiO_2 壳的厚度约为 50 nm。从图 4b 可以看出, EDS 图中含有 Ti 和 O 峰, 表明 SiO_2 纳米球被 TiO_2 粒子包裹, 形成了 TiO_2 层。其中出现 Sn 峰的原因如下: 由于 TiO_2 溶胶是水溶液, 在经过马弗炉煅烧后, 溶液蒸干, 会出现少许收缩现象, 使得 SiO_2 - TiO_2 复合膜出现小裂缝, 暴露出了复合膜下含 SnO_2 的 FTO 基底。

2.2 拉曼光谱及 XRD 分析

为了表征 ST2 的分子结构, 对其进行了拉曼光谱的表征, 并与 P25 的拉曼光谱进行对比; 为了确定 ST2 膜中的 TiO_2 的晶相是否为锐钛矿相, 对其进行了 XRD 的表征, 如图 5 所示。



(a) ST2、P25 的拉曼光谱图



(b) ST2 的 XRD 图

图 5 ST2、P25 的拉曼光谱及 ST2 的 XRD 图

从图 5a 可以看出, 由于 SiO_2 是无定形的, 拉曼光谱在 150、400、520、640 cm^{-1} 处显示特征峰。150、640 cm^{-1} 的峰属于 E_g 振动模式; 400 cm^{-1} 的峰属于 B_{1g} 振动模式; 520 cm^{-1} 的峰属于 B_{1g} 和 A_{1g} 组合振动模式。从图 5a 还可以看出, 通过 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧得到了锐钛矿相的 TiO_2 , 此外, ST2 在没有等离子体激发的情况下增强了拉曼散射^[16-17], 表现在 ST2 的峰强度比 P25 的峰强度高很多, 这是由于 ST2 通过多重光散射增强了拉曼散射^[18-19]。从图 5b 可以看出, SiO_2 - TiO_2 复合膜的晶相结构, 进一步证明在 500 $^{\circ}\text{C}$ 的煅烧下, TiO_2 形成了锐钛矿相, 在 25.4 $^{\circ}$ 附近出现的衍射

峰对应于 TiO₂ 锐钛矿相的(101)反射。

2.3 吸收光谱分析

为了进一步证明 SiO₂-TiO₂ 复合膜对光阳极的光吸收的能力,对具有 ST1、ST2 散射层以及无散射层的光阳极 P25 进行了紫外-可见光吸收光谱表征,如图 6 所示。从图 6 可以看出,以 ST1、ST2 为散射层的光阳极的光吸收要比 P25 光阳极的光吸收能力强,这表明 ST1、ST2 可以使未被光阳极吸收的光进行反射,增加光阳极光吸收能力,从而提高器件的光伏性能。具有 ST2 散射层的光阳极的光吸收强于具有 ST1 散射层的光阳极,这是由于 ST1 层在制备 SiO₂ 光子晶体膜时,旋涂溶液中 SiO₂ 的体积分数较低,光散射层中出现部分空隙(图 2a),有部分光从空隙穿过,其反射的光的强度低于具有完整 SiO₂ 光子晶体膜的 ST2 散射层。

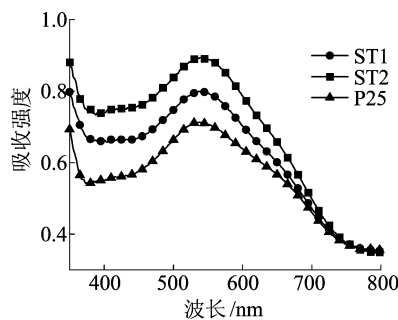


图 6 覆盖有 ST1、ST2 以及纯 P25 光阳极的吸收光谱

2.4 DSSCs 的光伏性能

为了研究不同散射层对 DSSCs 光伏性能的影响,对使用不同的光阳极组装的 DSSCs 进行光电转换效率的表征。

光电流密度-电压(J - V)曲线及 IPCE 如图 7 所示,其光电性能参数见表 1 所列。效率 η 与填充因子 F_F 的计算公式如下:

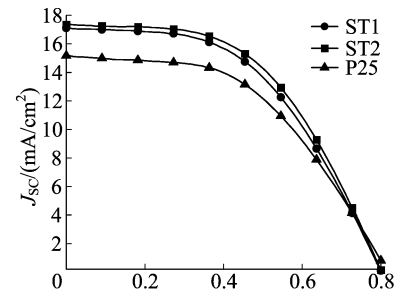
$$\eta = V_{oc} J_{sc} F_F / P_{in} \quad (2)$$

$$F_F = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (3)$$

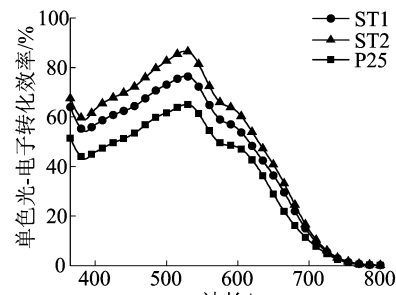
其中: V_{oc} 为开路电压; J_{sc} 为短路电流; F_F 为填充因子; P_{in} 为入射光功率; V_{max} 为最大输出电压; J_{max} 为最大输出电流密度。

从图 7a 可以看出,具有散射层 ST1 和 ST2 的 DSSCs 的性能均优于 P25 电池。从表 1 可以看出,没有散射层的电池的 J_{sc} 为 15.23 mA/cm²,而具有散射层 ST1、ST2 的电池的 J_{sc} 分别为 17.15、17.41 mA/cm², J_{sc} 的增加进一步证明了散射层

会增加光阳极的光吸收,最终使得电池的效率得到提高,这与图 6 吸收光谱的结果相符合。



(a) J - V 曲线



(b) IPCE

图 7 不同光阳极组装的 DSSCs 的 J - V 曲线及 IPCE 图

表 1 基于不同光阳极组装的电池光电性能参数

光阳极	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	F_F	$\eta/\%$
P25	0.81	15.23	48.86	6.08
ST1	0.80	17.15	49.70	6.83
ST2	0.80	17.41	51.20	7.15

基于 ST1、ST2 的电池和普通电池的效率分别为 6.83%、7.15%、6.08%,具有光散射层的电池效率要比普通电池高,且具有 ST1 散射层的电池效率要低于具有 ST2 散射层的电池,说明 SiO₂ 的体积分数对器件的性能影响显著。随着旋涂 SiO₂ 光子晶体膜的溶液体积分数的增加,器件的效率也有所增加。表 1 中具有散射层的电池的填充因子 F_F 有所提高,但变化不大,各电池参数中的 V_{oc} 几乎没有变化,进一步证明电池效率的提升是散射层的光散射能力导致的。

从图 7b 可以看出,使用散射层的电池的单色光转换效率有所提高,从而导致在可见光范围内 IPCE 均有所提高。SiO₂-TiO₂ 核壳结构复合膜中各核壳结构之间会形成连通的孔道,有利于电解质液离子的传输,电解质周围不会出现电子的积累,使得电子能够良好地传输并提高电子收集效率,IPCE 曲线也证实了这一结果。由于 SiO₂-

TiO₂ 复合膜中存在锐钛矿相 TiO₂, 可能会增加染料吸附量, 使得电子在 TiO₂/染料/电解质界面迁移更容易, 复合效应更强。其中具有 ST1 和 ST2 作为散射层的电池的 IPCE 值均高于 P25 电池的, 这与 *J-V* 曲线相符合。

3 结 论

本文以旋涂法在 P25 光阳极上制备了 SiO₂ 光子晶体膜, 再将制备好的 SiO₂ 膜放入 TiO₂ 溶胶中浸泡, 最终制备出 SiO₂-TiO₂ 核壳结构复合膜作为 DSSCs 光阳极的散射层。通过对制备光子晶体膜的旋涂溶液中 SiO₂ 体积分数的研究, 得出旋涂溶液体积分数为 3% 的 SiO₂ 膜性能最优; 通过对 SiO₂ 光子晶体膜浸泡 TiO₂ 溶胶的时间进行探究, 得出浸泡时间 10 min 为较优浸泡时间, 过长的浸泡时间易于形成较厚的壳, 不利于光散射层。该复合膜作为散射层可增强光阳极的光吸收能力, 有利于提高器件按的光伏性能。使用 SiO₂ 溶液的体积分数为 3%、浸泡时间为 10 min 的 ST2 层的光阳极制备的电池效率达到 7.15%, 明显高于 P25 电池的效率(6.08%)。利用旋涂法制备 SiO₂ 光子晶体膜, 用时少于垂直沉积法, 且 SiO₂-TiO₂ 核壳结构复合膜制备过程简单, 因此在 DSSCs 中具有一定的应用价值。

[参 考 文 献]

- [1] MIN Z Y, LIU S Y, HE Z B, et al. Preparation, photoelectricity property and photocatalytic activity of alkaline-earth metals modified TiO₂ nanoparticles [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(17): 5447-5452.
- [2] 刘佳, 杨浩田, 张敬波, 等. 室温合成金红石 TiO₂ 及其在染料敏化太阳能电池中的应用 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(2): 408-412.
- [3] FAJARIAH N, PRABOWO W A E, FATHURRAHMAN F, et al. The investigation of electronic structure of transition metal doped TiO₂ for diluted magnetic semiconductor applications: a first principle study [J]. *Procedia Engineering*, 2017, 170: 141-147.
- [4] 毛小丽, 郭慧尔, 吉凤巍. 藕粉在制备 TiO₂ 及其染料敏化太阳能电池的应用 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2016, 39(8): 1037-1042.
- [5] 赖林, 戴金辉, 楚会娟. SiO₂ 微球的制备及其自组装行为研究 [J]. *材料导报*, 2010, 24(6): 91-93.
- [6] 杨赞, 谭淑娟, 方罡, 等. SiO₂ 光子晶体制备及其对家具结构色的影响 [J]. *林业工程学报*, 2021, 47(12): 111-117.
- [7] 杜宏艳, 戚宇帆, 吴晨雪, 等. SiO₂ 光子晶体结构色薄膜的制备与光学性能研究 [J]. *材料工程*, 2019, 6(1): 184-190.
- [8] WANG F, FENG L, QIN Y, et al. Dual functional SiO₂@TiO₂ photonic crystals for dazzling structural colors and enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(38): 11972-11983.
- [9] WU Y T, LIU T T, YUAN J, et al. The preparation and study of multilayer structured SiO₂-TiO₂ film; the effects of photonic crystals on enhanced photocatalytic properties [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(25): 11095-11105.
- [10] HORVATH H. Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles; historic developments and basics [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2009, 110(11): 787-799.
- [11] FALAHATDOOST S, ARA M H M, SHABAN Z, et al. Optical investigation of shell thickness in light scattering SiO₂ particle with TiO₂ nanoshells and its application in dye sensitized solar cells [J]. *Optical Materials*, 2015, 47: 51-55.
- [12] YANG W, CHEN X B, LIU L M, et al. Light-scattering photoanodes from double-layered mesoporous TiO₂ nanoparticles/SiO₂ nanospheres for dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 213: 1-7.
- [13] 明仕文, 朱丽, 古蒙, 等. SiO₂ 微球在不同压强下以玻片为基底垂直沉积自组装研究 [J]. *轻工科技*, 2021, 37(4): 47-48.
- [14] NIU H H, LIU L, WANG H P, et al. Significant influence of nano-SiO₂ on the performance of dye-sensitized solar cells based on P25 [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 81: 246-253.
- [15] 房艳永. 光子晶体布拉格带隙的研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2012.
- [16] TOUMAZATOU A, ARFANIS M K, PANTAZOPOULOS P A, et al. Slow-photon enhancement of dye sensitized TiO₂ photocatalysis [J]. *Materials Letters*, 2017, 197: 123-126.
- [17] ACOSTA-SILVA Y J, NAVA R, HERNANDEZ-MORALES V, et al. Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 110: 108-117.
- [18] CAO Y H, LI Q Y, LI C, et al. Surface heterojunction between (001) and (101) facets of ultrafine anatase TiO₂ nanocrystals for highly efficient photoreduction CO₂ to CH₄ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 378-388.
- [19] QI D Y, LU L J, WANG L Z, et al. Improved SERS sensitivity on plasmon-free TiO₂ photonic microarray by enhancing light-matter coupling [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(28): 9886-9889.

(责任编辑 张 镛)