

有机电解液中 TiO_2 纳米管阵列的制备 及其光电性能

陶海军, 陶 杰, 汪 涛, 包祖国

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211100)

摘 要: 在氟化铵/丙三醇电解液中, 采用恒压直流阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列, 并研究其在空气热处理过程中的结晶行为, 最后将管阵列作为光阳极组装成染料敏化太阳能电池(DSSC), 研究氧化时间和热处理温度对其光电性能的影响。结果表明: TiO_2 纳米管阵列的形成是一个随时间渐进演变的过程; 随着氧化时间的延长, 纳米管长度逐渐增大, 当时间为 70 h 时, 长度达到 5 μm 左右; 管阵列在空气中于 400 $^{\circ}\text{C}$ 以下热处理后, 由锐钛矿相构成, 450 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理时, 由锐钛矿相和金红石相构成, 同时管阵列结构具有良好的高温稳定性。光电性能测试显示, 20 V、70 h 制备的 TiO_2 纳米管阵列经 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后, 组装成的染料敏化太阳能电池的(有效面积 1 cm^2) 光电转换效率可达到 0.989%。

关键词: TiO_2 纳米管阵列; 染料敏化太阳能电池; 阳极氧化; 光电性能

中图分类号: TG146; TQ153.6; X703.1

文献标志码: A

Fabrication of TiO_2 nanotube arrays in organic electrolyte and its photoelectric performances

TAO Hai-jun, TAO Jie, WANG Tao, BAO Zu-guo

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 211100, China)

Abstract: TiO_2 nanotube arrays were fabricated by anodic oxidation in the mixture of NH_4F /glycerol at a constant potential. The crystalline behavior of TiO_2 nanotube arrays during heat treatment in air atmosphere was studied. Then, the dye-sensitized solar cells (DSSC) were assembled with the prepared TiO_2 nanotube arrays electrodes. The effects of anodization time and heat treatment temperature on the photoelectric performances of DSSC were investigated. The results show that the formation process of TiO_2 nanotube arrays is a gradual evolving process. The length of the nanotube increases obviously with increasing the anodization time. When the anodization time is 70 h, the length is about 5 μm . Only the anatase phase is found in the TiO_2 nanotube arrays heat-treated at 400 $^{\circ}\text{C}$ or lower temperatures, while both the anatase and rutile phases are found in the tubes annealed at 450 $^{\circ}\text{C}$ and 500 $^{\circ}\text{C}$. Furthermore, the structure of TiO_2 nanotube arrays has high temperature stability. Compared with other DSSC samples, the DSSC assembled with the TiO_2 nanotube arrays (20 V, 70 h) annealed at 450 $^{\circ}\text{C}$ shows the best photoelectric performance that the light-to-electrical energy conversion efficiency is 0.989%.

Key words: TiO_2 nanotube arrays; dye-sensitized solar cell; anodic oxidation; photoelectric performances

TiO_2 纳米管阵列由于量子限域效应、高度有序取向结构和大的比表面积, 有效地改善了电子-空穴的界

面分离、载流子的定向传输及界面物理化学反应^[1-2], 使其广泛地应用于染料敏化太阳能电池(DSSC)^[3-5]、

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(NS2012054)

收稿日期: 2011-08-21; 修订日期: 2011-11-23

通信作者: 陶海军, 讲师, 博士; 电话: 18761684056; E-mail: taohaijun@nuaa.edu.cn

气敏传感器^[6]、光催化降解污染物^[7]等技术领域。目前, TiO_2 纳米管阵列的制备方法有模板法^[8]、水热法^[9]、阳极氧化法^[10-12]等, 其中阳极氧化法因工艺简单并易于获得大面积的管阵列结构而被广泛应用。前期研究表明, 水基电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列长度较短, 于是甘油等一些有机电解液^[13-16]被用于制备更大长径比的纳米管阵列。相对于水基电解液, 甘油具有较高的黏度, 有利于阻碍管底部生成的 H^+ 向管口的迁移, 从而在提高管底部氧化膜生长速度的同时抑制管口氧化膜的腐蚀, 最终制备出高长径比的 TiO_2 纳米管阵列。本文作者以氟化氢/甘油为电解液, 研究了 TiO_2 纳米管阵列的形成过程, 考察氧化时间、热处理温度对纳米管阵列形貌及晶体结构的影响, 最后将制备获得的 TiO_2 纳米管阵列作为 DSSC 光阳极, 探讨了其光电性能。

1 实验

1.1 TiO_2 纳米管阵列的制备及热处理

高纯度(99.6%)钛箔(15 mm×20 mm×0.1 mm, 为便于 DSSC 的组装, 实际氧化区域为 10 mm×10 mm, 位置如图 1(a)所示, 不需要氧化的部分用耐酸胶带封闭)经丙酮、二次蒸馏水超声洗净后用 HF 与 HNO_3 的混合溶液($V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3)=1:1$)进行化学抛光, 取出后立即用二次蒸馏水洗净, 室温下吹干备用。

TiO_2 纳米管阵列的制备使用电极间距为 5 cm 的两电极体系, 电源采用恒压直流电源, 铂片(2 cm×3 cm)为对电极, 电解液为含 0.5%(质量分数)氟化氢的丙三醇溶液。整个实验在室温, 电解液与大气隔绝, 20 V 恒定电压, 磁力搅拌电解液的条件下进行 20 h。如无特别说明, 样品的制备条件为以上所述参数。阳极氧化完毕后, 用蒸馏水冲洗样品, 在空气中干燥, 最后在马弗炉中以 15 °C/min 的升温速率在 300~500 °C 热处理, 保温 3 h 后随炉冷却至室温, 得到结晶态的 TiO_2 纳米管阵列。

1.2 DSSC 的组装

将经过热处理的 TiO_2 纳米管阵列室温下浸泡于 0.5 mmol/L N719 染料的乙醇溶液中, 静置 24 h 后用乙醇冲洗干净, 晾干后作为 DSSC 的光阳极(见图 1(a), 有效面积为 1 cm²); 对电极采用 Pt/FTO(购于 Dyesol 公司, 如图 1(b)); 电解质是含碘化锂(0.5 mol/L)、碘(0.05 mol/L)、1-甲基-3-丙基咪唑碘(0.1 mol/L)、4-叔丁基吡啶(0.5 mol/L)的甲氧基丙腈溶液。将上述 3 个部分按照图 1(c)所示顺序装配成 DSSC 元件(见图 1(d))待测。

1.3 性能表征

TiO_2 纳米管阵列的微观形貌表征采用 LEO-1530VP 场发射扫描电子显微镜, 管阵列的结晶行为表征采用 BRUKER D8 Advance 多晶 X 射线衍射

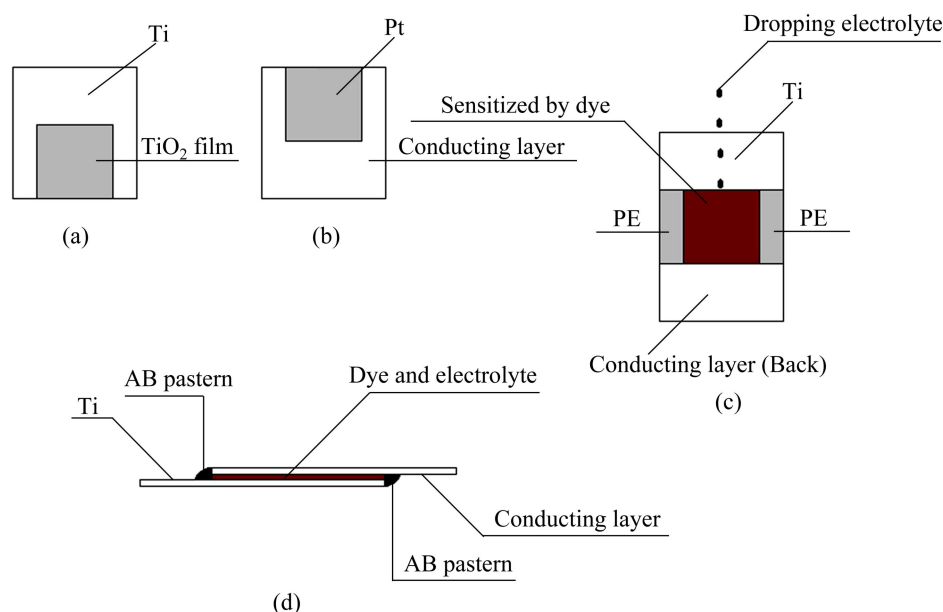


图 1 DSSC 组装过程示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of assembly process of DSSC: (a) TiO_2 nanotube array on Ti; (b) Pt/FTO (counter electrode); (c) Top view of DSSC; (d) Cross-sectional view of DSSC

仪(Cu Ka)及 Tecnai G² 20 S-TWIN 透射电子显微镜。

DSSC 元件的光电性能表征采用 Oriol 公司的 1 kW 型 B 级全光谱太阳光模拟器(91192 型)为光源,入射光强度为 100 mW/cm²,入射光采用背向照射方式,从对电极处照射电池,电池的伏安特征曲线($J-\phi$)等数据的采集由 Keithley2400 数字电源表和 Testpoint 软件共同完成。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管阵列的形成

前期的研究^[7]表明,以氟化氢水溶液为电解液时,TiO₂ 纳米管阵列的形成对于氧化时间是一个渐进演变的过程。在本研究中,氟化铵/甘油电解液中也存在类似现象。图 2 所示为在该电解液中 TiO₂ 纳米管阵列的形成过程。氧化初期(见图 2(a)),氧化膜由遍布表面的纳米级凸起和随机分布于凹处的纳米孔构成;当氧化至 420 s(见图 2(b))时,除了纳米孔的密度有所增加外,氧化膜的表面形貌并无太大改变。但从横截面图可以看出,在表层纳米多孔膜下已有纳米管状结构生成;进一步延长氧化时间(见图 2(c)和(d)),氧化膜表现出明显的双层结构,上层为纳米多孔膜,下层为规则排列的纳米管阵列。氧化时间的延长会使得上层的纳米

多孔膜逐渐变薄直至消失(见图 2(d))。

上层纳米多孔膜、下层纳米管阵列双层结构的出现,TSUCHIYA 等^[17]和 YANG 等^[18]在各自的研究中都有类似的发现。TSUCHIYA 在研究 Ti₂₉Nb₁₃Ta_{4.6}Zr 合金的阳极氧化时获得此种结构,他们认为基体成分不同产生的热力学差异和纳米管底部化学成分不同产生的动力学差异是产生此种结构的主要原因。YANG 在研究与本实验类似的丙三醇体系时获得此种结构,但并未给予关注。结合 TiO₂ 纳米管阵列的生长机理,本文作者认为此种结构产生的原因如下:钛阳极氧化初期形成的纳米多孔膜,因表面的化学腐蚀速度明显小于孔底部的腐蚀速度(孔底部生成的 H⁺在粘稠的丙三醇中扩散缓慢),导致其残留在后续形成的纳米管阵列顶部,从而形成双层结构。随着氧化时间的延长,表层的多孔膜由于电解液的不间断侵蚀而逐渐减薄直至消失(见图 3)。

2.2 氧化时间对 TiO₂ 纳米管阵列形貌的影响

上述结果表明,氧化初期 TiO₂ 纳米管阵列的形成对于氧化时间是一个渐进演变的过程。进一步的研究发现,氧化时间的延长对纳米管阵列的表面形貌及管长有着重要影响。图 3 所示分别为氧化 20 和 70 h 后获得的 TiO₂ 纳米管阵列的表、截面形貌。从截面图可以看出,20 h 氧化形成的纳米管长度在 1 μm 左右,

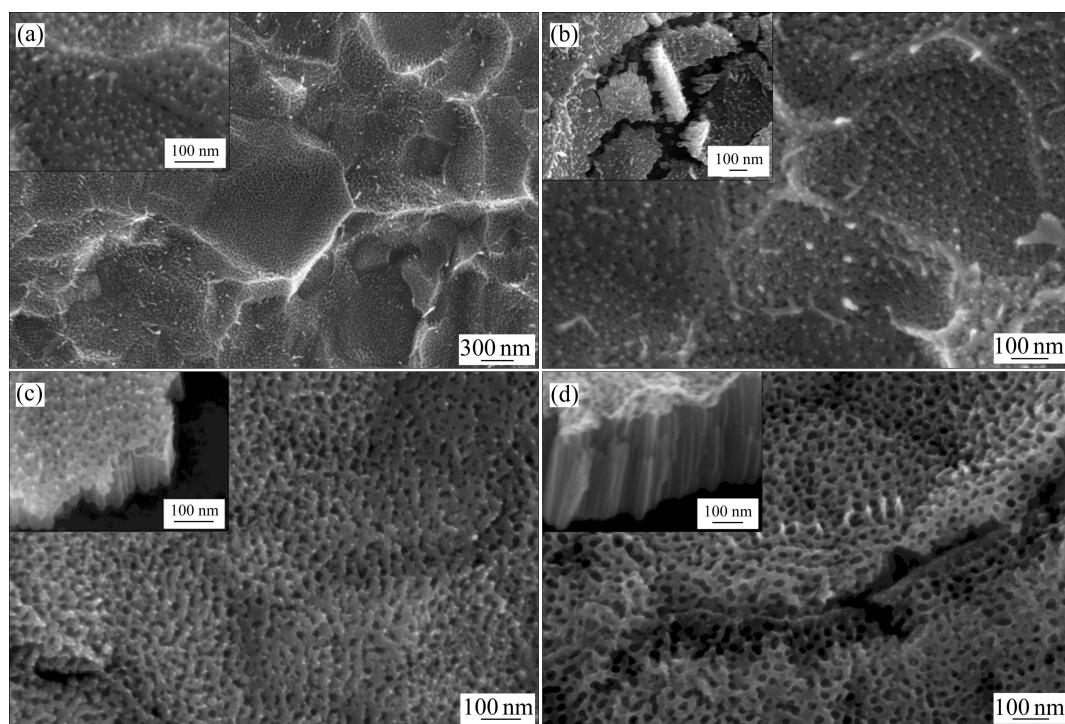


图 2 TiO₂ 纳米管阵列形成过程中的形貌变化

Fig. 2 Microstructures changes of TiO₂ nanotube arrays during formation process: (a) 200 s; (b) 420 s; (c) 15 min; (d) 30 min

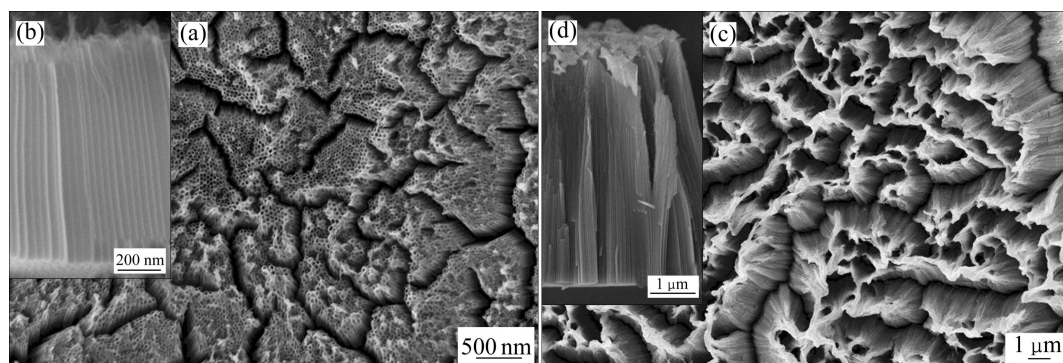


图 3 不同氧化时间制备的 TiO_2 纳米管阵列的表面和截面形貌

Fig. 3 Surface((a), (c)) and cross-sectional((b), (d)) morphologies of TiO_2 nanotube arrays fabricated with different anodization times: (a), (b) 20 h; (c), (d) 70 h

氧化 70 h 增长到 5 μm 左右。前期的研究也表明^[7], 纳米管的长度与氧化时间有着直接联系。在 TiO_2 溶解—生成过程达到动态平衡前, 随着氧化的进行, 纳米管长度不断增大; 当纳米管底部 TiO_2 生成速率与纳米管顶部 TiO_2 的溶解速率达到平衡时, 纳米管的长度将保持恒定。

由图 3 还可以看出, 氧化时间对纳米管阵列的表面形貌具有较大影响。随着氧化时间的延长, 纳米管阵列膜表面出现微裂纹, 同时, 被裂纹分割的纳米管向区域中心倾斜, 形成上窄下宽的纳米管束。当氧化时间为 70 h 时, 此现象更为明显, 微裂纹的宽度达到微米级, 束状纳米管的顶端几乎连成一体, 无法清晰分辨单个纳米管的开口处。RUAN 等^[19]以氟化氢、二甲基亚砷和乙醇的混合溶液为电解液时, 发现了相同现象, 他们认为薄膜内微裂纹的产生是由于氧化膜内部的应力。ZHU 等^[20]在研究与本作者一样的电解液时, 也发现了相同结果, 他们通过详细的理论推导和试验分析, 指出此现象出现的原因是: TiO_2 纳米管阵列干燥过程中, 纳米管内液体蒸发产生的毛细作用导致纳米管在轴向上发生倾斜, 从而形成上窄下宽的纳米管束。同时, 大量纳米管的倾斜导致氧化膜表面微裂纹的出现。结合本课题组的研究, 认为后者的理论能更好地解释文中的试验现象。试验中纳米管的倾斜和薄膜微裂纹的出现, 不是较长氧化时间导致的, 而是干燥过程中纳米管内液体蒸发产生的毛细作用导致的。但是氧化时间对纳米管倾斜的程度和微裂纹的大小有明显的影响(见图 3(a)和(b)比较可知), 这是因为在干燥过程中, 纳米管的倾斜程度同其长度的三次方成正比^[20]。70 h 形成的纳米管长度是 20 h 时的 5 倍, 因此其倾斜程度更为明显, 从而也导致薄膜表面的微裂纹宽度增大。

2.3 热处理对 TiO_2 纳米管阵列形貌及晶体结构的影响

众多研究表明, TiO_2 的性能与其晶体结构之间存在重要联系。例如, 锐钛矿相 TiO_2 是染料敏化太阳能电池、光催化剂的首选, 而金红石相 TiO_2 更多地被作为绝缘电解质和高温下氧气气敏传感器。因此, TiO_2 纳米管阵列的热处理研究具有十分重要的意义。本研究表明, 空气中热处理对 TiO_2 纳米管阵列的影响存在于两个方面: 一是纳米管阵列的形貌; 二是 TiO_2 的晶型。

比较图 4(c)和图 3(a)可以看出, 经过 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后, TiO_2 纳米管阵列整体形貌保持完好, 但是膜中的微裂纹有扩大的趋势, 同时原先光滑的管壁上出现大量的孔洞(见图 4(c)的截面图)。进一步提高热处理温度(见图 4(d)), 纳米管阵列形貌依然完好, 没有出现坍塌等现象, 说明管阵列结构具有良好的高温稳定性。图 4(a)和(b)展示了 TiO_2 纳米管阵列热处理前后微观形貌、晶体结构的变化。由图 4(a)可以看出, 热处理前, 纳米管阵列由一根根单独的管规则排列而成, 纳米管具有中空的孔道结构, 其底部具有半球形的封口(阻挡层), 管壁光滑而均匀(即管壁厚度在整个轴向方向上保持不变, 并与管底部的阻挡层厚度一致)。热处理后(见图 4(b)), 原本光滑的管壁变得粗糙, 同时管壁上明显地出现纳米级孔洞(与图 4(c)的截面图显示的结果一致), 可以认为这是由于 TiO_2 结晶过程中体积变化而造成的。这些纳米级孔洞的出现, 一方面增大了管阵列的比表面积, 有利于更多染料的吸附; 一方面破坏了 TiO_2 晶粒的连续性, 不利于光电子的快速传输。图 4(b)的插图所示为热处理后纳米管阵列的选区电子衍射, 从衍射花样可以判断: 热处理后, 纳

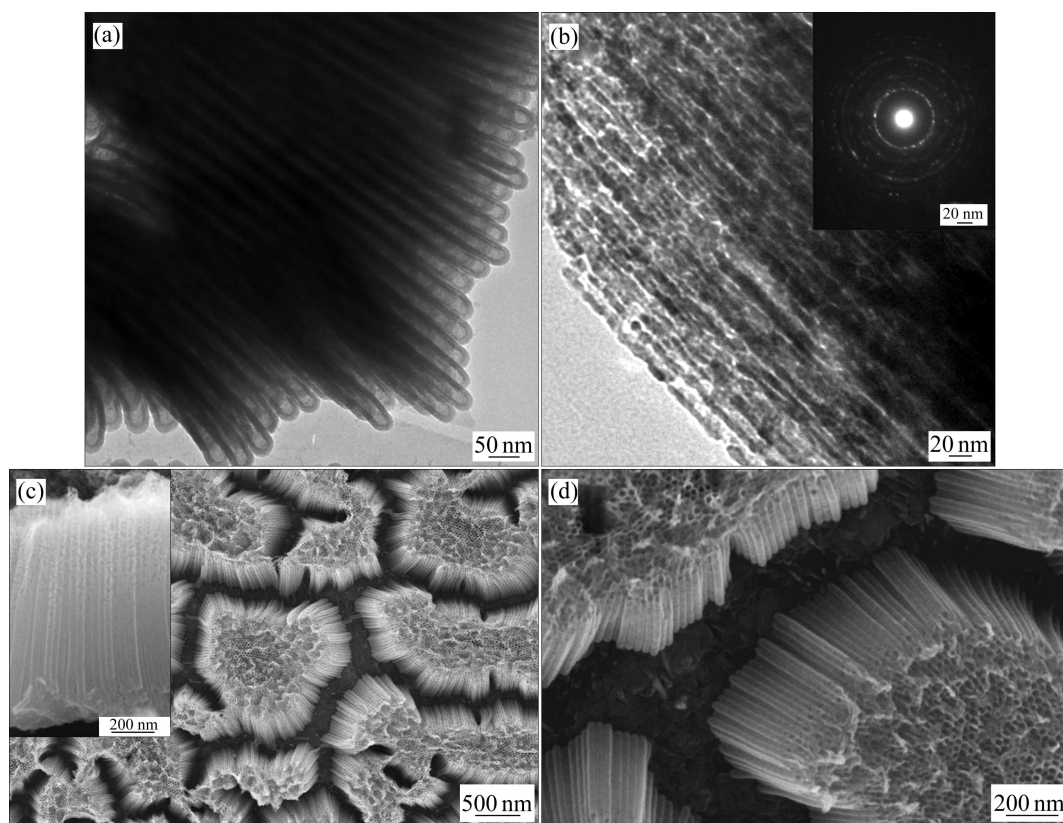


图 4 热处理对 TiO_2 纳米管阵列形貌的影响

Fig. 4 Effects of heat treatment on morphologies of TiO_2 nanotube arrays: (a) TEM image, untreated; (b) TEM image, 450 °C; (c) SEM image, 450 °C; (d) SEM image, 500 °C

米管阵列由无定型态转为晶态，并且由纳米级 TiO_2 晶粒构成。

图 5 所示为不同温度热处理的 TiO_2 纳米管阵列的 XRD 谱。当热处理温度较低时(见图 5(a)~(c))，纳米管阵列中的 TiO_2 为锐钛矿相。当热处理温度达到 450 °C 时(见图 5(d))，开始出现金红石相((110)和(101)晶面)。由衍射峰的宽度结合谢乐公式可以看出，构成纳米管的 TiO_2 晶粒为纳米级，从而验证了图 4(b)的观察结果。当热处理温度为 500 °C 时(见图 5(e))，纳米管阵列仍然由锐钛矿相和金红石相的混晶构成，只是相比于 450 °C 时金红石相的含量有所增加。

2.4 TiO_2 纳米管阵列的光电性能

表 1 所列为 TiO_2 纳米管阵列经过不同温度热处理后应用于 DSSC 时测得的光电性能。由表 1 可以看出，经 450 °C 热处理后的纳米管阵列制备的 DSSC 具有最佳的光电性能：光电转换效率(η)达到 0.618%，短路电流密度(J_{sc})为 1.18 mA/cm^2 ，开路电压(V_{oc})为 0.86 V，填充因子(F)为 0.65。这是因为：一方面，提高热处理温度可以降低 TiO_2 表面陷阱态密度和改善纳米晶粒间的接触，使光电子的扩散长度增大，从而提高光电

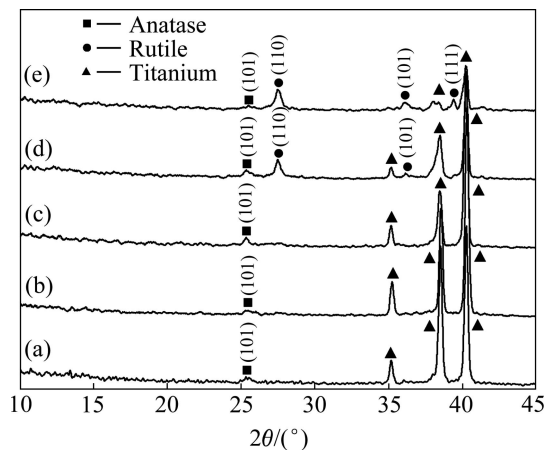


图 5 不同温度热处理的 TiO_2 纳米管阵列的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of TiO_2 nanotube arrays heat treated at different temperatures: (a) 300 °C; (b) 350 °C; (c) 400 °C; (d) 450 °C; (e) 500 °C

转换效率；另一方面，光电子在金红石相中的传输速率低于锐钛矿相^[21]，当 TiO_2 中含有较多金红石相时(见图 5)，光电转换效率会降低。

表 2 所列为不同氧化时间的 TiO_2 纳米管阵列经过 450 °C 热处理后应用于 DSSC 时测得的光电性能。由

表 1 不同温度热处理(氧化 20 h)的 TiO₂ 纳米管阵列制备的 DSSC 光电性能

Table 1 Photoelectric performances of DSSC assembled with TiO₂ nanotube arrays heat treated at different temperatures for 20 h

Heat treatment temperature/℃	Short circuit current density/(mA·cm ⁻²)	Open circuit voltage/V	Fill factor	Photoelectric conversion efficiency/%
300	1.20	0.73	0.43	0.374
350	1.04	0.64	0.44	0.293
400	1.20	0.72	0.47	0.405
450	1.18	0.86	0.61	0.618
500	1.46	0.80	0.48	0.557

表 2 不同氧化时间(450 ℃热处理)的 TiO₂ 纳米管阵列制备的 DSSC 光电性能

Table 2 Photoelectric performances of DSSC assembled with TiO₂ nanotube arrays fabricated by different anodization times at 450 ℃

Anodization time/h	Short circuit current density/(mA·cm ⁻²)	Open circuit voltage/V	Fill factor	Photoelectric conversion efficiency/%
20	1.18	0.86	0.61	0.618
40	2.26	0.76	0.47	0.813
70	2.85	0.79	0.44	0.989

表中数据可以看出: 1) 随着氧化时间的延长, 电池的 J_{sc} 呈现不断增大的趋势(由 20 h 时的 1.18 mA/cm² 增加至 70 h 时的 2.85 mA/cm²)。这是因为延长氧化时间可以获得更长的纳米管(见图 3), 从而吸附更多的染料获得较大的光电流; 2) 随着氧化时间的延长, 电池的 V_{oc} 和 F 均有不同程度的降低。这是因为, 氧化时间越长, 纳米管阵列膜出现缺陷(局部脱落或宽的微裂纹(见图 3))的可能性越大, 这些缺陷造成导电基体与电解质的直接接触, 从而引起光生电子-空穴的复合; 3) 随着氧化时间的延长, 电池的 η 不断增大。当氧化时间为 70 h 时, 电池的光电转换效率达到 0.989%。这是因为 J_{sc} 的增大幅度大于 V_{oc} 和 F 值的降低幅度。

3 结论

1) 在氟化铵/甘油电解液中, TiO₂ 纳米管阵列的形成对于氧化时间是一个渐进演变的过程。此外, 纳米管阵列表层 TiO₂ 较慢的腐蚀速度是造成氧化初期出现上层纳米多孔膜下层纳米管阵列的主要原因。

2) 长时间氧化时, TiO₂ 纳米管阵列膜表面会出现微裂纹和上窄下宽的纳米管束, 这是因为干燥过程中, 纳米管内液体蒸发产生的毛细作用导致纳米管在轴向上发生倾斜。同时, 纳米管倾斜的程度与其长度成正比。

3) TiO₂ 纳米管阵列具有较好的高温稳定性, 即使经 500 ℃ 热处理后, 其整体形貌与热处理前相比并无太大变化, 只是在纳米管管壁上出现大量纳米级的孔洞。在热处理过程中, TiO₂ 存在如下的晶型转变: 400 ℃ 以下, 由锐钛矿相构成; 450 和 500 ℃ 时, 由锐钛矿相和金红石相构成。

4) 随着 TiO₂ 纳米管阵列热处理温度的提高, 用其组装的 DSSC 的光电转换效率先增大后减小。随着氧化时间的延长, DSSC 的光电转化效率不断增大。20 V、70 h 获得的 TiO₂ 纳米管阵列经 450 ℃ 热处理后, 组装成的 DSSC(有效面积 1 cm²)光电转换效率可达到 0.989%。

REFERENCES

[1] FRANK A J, KOPIDAKIS N, LAGEMAAT J VAN D E. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: Transport, recombination and photovoltaic properties[J]. Coord Chem Rev, 2004, 248(13/14): 1165–1179.

[2] ZHU K, NEALE N R, MIEDANER A, FRANK A J. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays[J]. Nano Lett, 2007, 7(1): 69–74.

[3] PAULOSE M, SHANKAR K, VARGHESE O K, MOR G K, HARDIN B, GRIMES C A. Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes[J].

- Nanotechnology, 2006, 17(5): 1446–1448.
- [4] MOR G K, SHANKAR K, PAULOSE M, VARGHESE O K, GRIMES C A. Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells[J]. Nano Lett, 2005, 6(2): 215–218.
- [5] PAULOSE M, SHANKAR K, VARGHESE O K, MOR G K, GRIMES C A. Application of highly-ordered TiO₂ nanotube-arrays in heterojunction dye-sensitized solar cells[J]. J Phys D: Appl Phys, 2006, 39(12): 2498–2503.
- [6] MOR G K, CARVALHO M A, VARGHESE O K, PISHKO M V, GRIMES C A. A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination[J]. J Mater Res, 2004, 19(2): 628–634.
- [7] 陶海军, 秦亮, 王玲, 陶杰. TiO₂ 纳米管阵列的制备、热处理及光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 693–698.
- TAO Hai-jun, QIN Liang, WANG Ling, TAO Jie. Fabrication, anneal and photocatalysis applications of self-organized TiO₂ nanotubes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 693–698.
- [8] CHU S Z, WADA K, INOUE S, TODOROKI S. Fabrication of oxide nanostructures on glass by aluminum anodization and sol-gel process[J]. Surf Coat Technol, 2003, 169/170: 190–194.
- [9] SUZUKI Y, YOSHIKAWA S. Synthesis and thermal analyses of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method[J]. J Mater Res, 2004, 19(4): 982–985.
- [10] GONG D W, GRIMES C A, VARGHESE O K, HU W C, SINGH R S, CHEN Z, DICKEY E C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation[J]. J Mater Res, 2001, 16(12): 3331–3334.
- [11] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, MUKHERJEE N, GRIMES C A. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes[J]. J Mater Res, 2003, 18(11): 2588–2593.
- [12] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, GRIMES C A. Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films[J]. Adv Funct Mater, 2005, 15(8): 1291–1296.
- [13] MACAK J M, TSUCHIYA H, TAVEIRA L, ALDABERGEROVA S, SCHMUKI P. Smooth anodic TiO₂ nanotubes[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 7463–7465.
- [14] MACAK J M, SCHMUKI P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes[J]. Electrochim Acta, 2006, 52(3): 1258–1264.
- [15] 吴聪聪, 卓燕君, 朱沛宁, 池波, 蒲健, 李箭. 高长径比 TiO₂ 纳米管阵列的调控制备及其光阳极性能[J]. 无机材料学报, 2009, 24(5): 897–901.
- WU Cong-cong, ZHUO Yan-jun, ZHU Pei-ning, CHI Bo, PU Jian, LI Jian. Tunable fabrication of TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratio and its application in dye sensitized solar cell[J]. Journal of inorganic materials, 2009, 24(5): 897–901.
- [16] 陶杰, 陶海军, 包祖国, 王玲. 有机电解液中钛基材表面 TiO₂ 纳米管阵列生长机制的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 967–971.
- TAO Jie, TAO Hai-jun, BAO Zu-guo, WANG Ling. Growth mechanism of TiO₂ nanotube arrays on titanium substrate in organic electrolyte[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(6): 967–971.
- [17] TSUCHIYA H, MACAK J M, GHICOV A, TANG Y C, FUJIMOTO S, NIINOMI M, NODA T, SCHMUKI P. Nanotube oxide coating on Ti₂₉Nb₁₃Ta₄₆Zr alloy prepared by self-organizing anodization[J]. Electrochim Acta, 2006, 52(1): 94–101.
- [18] YANG D J, KIM H G, CHO S J, CHOI W Y. Thickness-conversion ratio from titanium to TiO₂ nanotube fabricated by anodization method[J]. Mater Lett, 2008, 62(4/5): 775–779.
- [19] RUAN C M, PAULOSE M, VARGHESE O K, MOR G K, GRIMES C A. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(33): 15754–15759.
- [20] ZHU K, VINZANT T B, NEALE N R, FRANK A J. Removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotube arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells[J]. Nano Lett, 2007, 7(12): 3739–3746.
- [21] FAN Q, MCQUILLIN B, BRADLEY D D C, WHITELEGG S, SEDDON A B. A solid state solar cell using sol-gel processed material and a polymer[J]. Chem Phys Lett, 2001, 347(4/6): 325–330.

(编辑 龙怀中)