

# 基于二氧化钛纳米管的染料敏化电池光阳极研究

罗华明, 刘志勇, 白传易, 鲁玉明, 蔡传兵

(上海大学 物理系, 上海 200444)

**摘 要:** 本文报道了一种基于二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )纳米管的染料敏化太阳能电池。用二次阳极氧化法在钛箔上生长出高度有序的  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜, 然后将完整剥落的纳米管薄膜结合  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的浆料转移到掺杂氟的  $\text{SnO}_2$  透明导电玻璃(FTO)基底上, 从而获得一种特殊的染料敏化光阳极。对比了不同长度的  $\text{TiO}_2$  纳米管的电池性能, 发现经  $\text{TiCl}_4$  处理长度为  $32.8\ \mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  纳米管对应的电池表现较好的光电转换效率, 达到 4.15%。通过 X 射线衍射分析了高温退火对纳米管晶化结构的影响。电化学阻抗谱分析表明: 光电子传输对光阳极纳米管层厚依赖性强, 随着纳米管长度的增长, 界面电阻呈明显的减小, 这一结果对于理解和进一步改善染料敏化电池光阳极内部电子输运过程具有重要意义。

**关 键 词:** 二次阳极氧化法;  $\text{TiO}_2$  纳米管; 正入射; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: TM914 文献标识码: A

## $\text{TiO}_2$ Nanotube Based Dye-sensitized Photoanode

LUO Hua-Ming, LIU Zhi-Yong, BAI Chuan-Yi, LU Yu-Ming, CAI Chuan-Bing

(Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** A front-illuminated  $\text{TiO}_2$  nanotube-based dye-sensitized solar-cell (DSC) was presented. Highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube membranes were fabricated by two-step anodic oxidation of Ti foil, and then they were transferred to fluorine-doped tin oxide glass substrates to produce a special kind of photoanode. A series of comparison were made between DSCs with different length of nanotubes. Front-illuminated DSC with  $32.8\ \mu\text{m}$  nanotube membrane showed an efficiency of 4.15% with  $\text{TiCl}_4$  treatment. The crystal phase evolution of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes was researched using X-Ray Diffraction (XRD). Electrochemical Impedance Spectra (EIS) results indicated that the electron transportation efficiency had a strong dependence on the thickness of photoanode, and interfacial resistances decreased with the increasing of nanotubes length. These results could help us to understand the mechanism of the electron transportation and further improve the photoanode of DSCs.

**Key words:** two-step anodization;  $\text{TiO}_2$  nanotubes; front illumination; dye-sensitized solar cells

与传统太阳能电池相比, 新一代的染料敏化太阳能电池具有工艺简单、无污染、成本低廉的特点, 其效率已经超过 12%<sup>[1-2]</sup>, 具有替代晶硅太阳电池的潜能。

染料敏化太阳能电池的电子收集通常是通过 12~16  $\mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层来完成的。这种无序纳米颗粒层具有很大的比表面积, 能够吸附足够的染料<sup>[3]</sup>, 但同时给电子的传输带来了困难。与无序纳

收稿日期: 2012-06-03; 收到修改稿日期: 2012-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(11174193); 中国科学院纳米器件与应用重点实验室开放课题(12ZD01)

National Natural Science Foundation of China (11174193); Key Laboratory of Nanodevices and Applications, Suzhou Institute of Nanotech and Nano-Bioics, Chinese Academy of Sciences (12ZD01)

作者简介: 罗华明(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: luohuaminghao@163.com

通讯作者: 刘志勇, 讲师. E-mail: zyliu@shu.edu.cn

米颗粒相比,垂直于基底的高度有序  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列具有更加优异的电子传输特性,用它来做光阳极有望获得更高的光电转化效率<sup>[4]</sup>。

很多研究者采用阳极氧化的方法在钛箔表面生长出  $\text{TiO}_2$  纳米管,并以此为光阳极制备了染料敏化太阳能电池<sup>[5-6]</sup>。以钛箔为基底的染料敏化电池虽然具有柔性的优点,但其背光入射的特点使光必须经过对电极和电解质才能到达光阳极,这大大增加了光在传播过程中的损耗,阻碍了光电转化效率的提升。为了充分发挥  $\text{TiO}_2$  纳米管电子传输性能的优势,必须让光从正面入射,直接在光阳极发生反应。本工作采用一种稳定的方法将  $\text{TiO}_2$  纳米管完整地剥落,再转移到 FTO 导电玻璃基底上,从而获得  $\text{TiO}_2$  纳米管光阳极,从电子传输角度对不同长度  $\text{TiO}_2$  纳米管的染料敏化电池进行了对比研究。

## 1 实验部分

通过二次阳极氧化法在钛箔(99.7%, 0.89 mm, Alfa Aesar)的表面形成高度有序的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列<sup>[7-11]</sup>。首先对钛箔进行表面抛光,依次经过丙酮、酒精和去离子水超声清洗,将其烘干后置于阳极氧化的电解液中(电极的距离为 4 cm),然后外加 60 V 电压,在室温下反应 2 h。为了得到表面形貌良好的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列,采用二次阳极氧化的方法,在过氧化氢中超声处理 30 s 以去除反应 2 h 在钛箔表面生成的  $\text{TiO}_2$  纳米管,然后通过控制反应时间得到不同长度的高度有序的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列。电解液由乙二醇和 0.25wt% 的氟化胺,外加少量的去离子水组成。

为了让纳米管从钛基底上完整地分离,需将生长有  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的钛箔以缓慢的速度升温到 500℃ 并保持 30 min,待温度降至室温后再次进行 5 min 的阳极氧化反应,电压为 80 V,然后将样品放入过氧化氢溶液中浸泡 4 h,即可分离出非常完整的  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜。

用刮涂法在 FTO 玻璃表面均匀地涂敷一层 P25  $\text{TiO}_2$  颗粒的浆料,将  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜与浆料贴合,以缓慢的速度将温度升至 500℃,得到  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜与 FTO 玻璃紧密结合的电极。将电极置于 40 mmol/L 的  $\text{TiCl}_4$  溶液中 70℃ 水浴加热 30 min,完成样品的  $\text{TiCl}_4$  处理。

将不同结构的光阳极浸入 N719 染料中约 24 h,取出用乙醇冲洗后与具有铂催化层的对电极结合,中间使用热封膜(60  $\mu\text{m}$ )隔开,再经小孔注入  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  液态电解质(0.08 mol/L  $\text{I}_2$ , 0.1 mol/L LiI, 0.5 mol/L TBP,

0.6 mol/L DMPII 组成),即可得到完整的染料敏化太阳能电池<sup>[12]</sup>。

利用 JSM-6700F 高分辨扫描电子显微镜观察  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜的表面形貌,利用 DLMAX-2200 型 X 射线衍射仪分析退火处理前后  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜的结构。电池模块的  $I-V$  特性、阻抗测试是在 AM 1.5, 光强为 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  的模拟标准太阳光下进行,光源为 SAN-EI XES151S 太阳光模拟器,电压电流测量使用 Keithley2420 源表。交流阻抗分析采用科思特的 CS350 型阻抗分析仪。

## 2 结果和讨论

### 2.1 二氧化钛纳米管表面形貌

图 1 是不同反应时间下制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列正面和侧面的 SEM 照片。从图 1(a)中可以看出,阳极氧化反应在纯钛箔表面上自组织生长出多孔状氧化物薄膜,孔径约为 80 nm,膜面均匀平整,在其表面存在一层网状结构,这是由实验采用的二次阳极氧化法所产生:去除第一层氧化膜后钛基底上留下规则的痕迹,再一次阳极氧化时的腐蚀位置没有完全与第一次的重合,形成独特的网状结构。

图 1(b)、(c)、(d)的  $\text{TiO}_2$  纳米管阳极氧化时间分别为 1.5、2、3 h,其长度分别为 16.8、21.6、32.8  $\mu\text{m}$ ,可以看出随着时间的增长,  $\text{TiO}_2$  纳米管的长度稳定增加,其生长速率约为 11  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。从图 1 可以看到  $\text{TiO}_2$  纳米管高度有序,管壁完整平滑,缺陷较少,这样的结构有利于电子的传输。

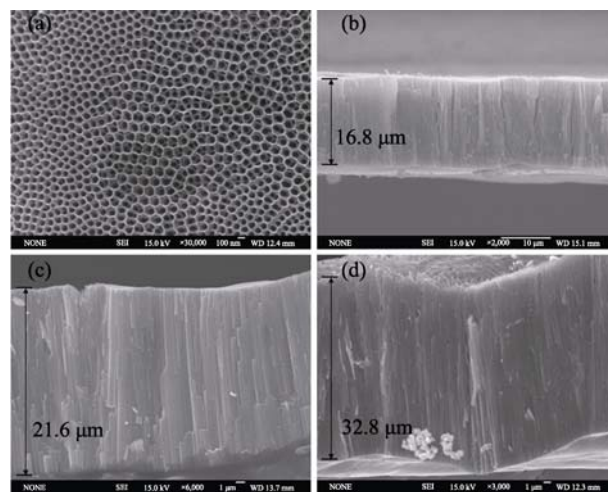


图 1 不同阳极氧化时间制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of  $\text{TiO}_2$  nanotubes prepared for different anodic oxidation time

(a) Top view of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes; (b)–(d) are cross-sectional images of  $\text{TiO}_2$  nanotubes. The anodic oxidation time of  $\text{TiO}_2$  nanotubes on 1.5, 2 and 3 h, respectively

## 2.2 TiO<sub>2</sub> 纳米管的剥离

图2是经30%的过氧化氢溶液浸泡后分离下来的TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜。经过500℃的高温处理过程后,TiO<sub>2</sub>纳米管之间具有较好的连接,整个薄膜的机械性能得到增强,便于之后的转移操作。图2从左至右薄膜内的TiO<sub>2</sub>纳米管长度依次为16.8、21.6、32.8和62.1 μm,可以看到随着厚度的增加,TiO<sub>2</sub>纳米管膜的透光率逐渐下降,这说明TiO<sub>2</sub>纳米管阵列越长,对光的散射能力就越强。对于吸附了染料的TiO<sub>2</sub>纳米管光阳极来说,这意味着有更多的机会让染料被光子激发,从而期望获得更高的光电转化效率<sup>[13]</sup>。

图3是各个样品的XRD图谱。图3(a)是纯钛箔的衍射曲线,可以看到除了纯钛的特征峰外还在38.1°处出现了代表锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的(004)晶面的衍射峰,因为纯钛的表面容易被氧化形成致密的TiO<sub>2</sub>层,而二次阳极氧化能够去除氧化层,对于生长出更理想的TiO<sub>2</sub>纳米管有很大的作用。

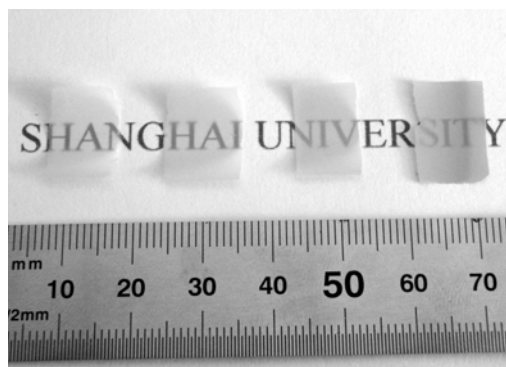


图2 从Ti箔上剥落的不同厚度的TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜照片  
Fig. 2 Detached TiO<sub>2</sub> nanotubes with different thicknesses  
Thickness from left to right are 16.8, 21.6, 32.8 and 62.1 μm

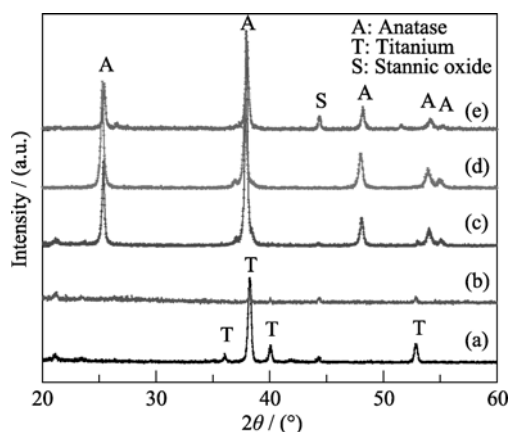


图3 (a)钛箔,(b,c) 500℃退火前后的TiO<sub>2</sub>纳米管,(d)剥落的TiO<sub>2</sub>纳米管和(e)与FTO基底结合的TiO<sub>2</sub>纳米管的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) Ti foil, (b, c) unannealed and 500 °C annealed TiO<sub>2</sub> nanotube on Ti foil, (d) detached TiO<sub>2</sub> nanotubes and (e) TiO<sub>2</sub> nanotubes on FTO substrate

图3中(b)、(c)分别是钛基底上TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜500℃退火前后的XRD衍射曲线,对比二者可以看到退火前的TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜几乎没有出现TiO<sub>2</sub>的特征峰,而经过退火之后的纳米管薄膜在2θ=25.5°,38.1°,48.3°,54.1°和55.3°处出现了明显的衍射峰,这些分别代表锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的(101)、(004)、(200)、(105)和(221)晶面,说明退火处理促使TiO<sub>2</sub>由非晶态向锐钛矿晶体转变<sup>[14]</sup>。曲线(d)、(e)分别对应完整分离下来的TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜和与FTO导电玻璃相结合的TiO<sub>2</sub>纳米管,纳米管薄膜与钛基底分离后纯钛的衍射峰消失,其它特征峰依然存在。

## 2.3 TiO<sub>2</sub> 纳米管与 FTO 基底的结合

用刮涂法在FTO玻璃表面均匀地涂敷一层P25 TiO<sub>2</sub>颗粒的浆料,将TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜与浆料贴合,并在相同的密闭环境中放置相同的时间,使不同长度TiO<sub>2</sub>纳米管下方的纳米颗粒厚度是相同的,以此来确保底层纳米颗粒对不同长度的TiO<sub>2</sub>纳米管电子传输性能的影响是一致的。经过高温烧结后得到TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜与FTO玻璃紧密结合的电极。图4是结合后电极的扫描电镜图片。从图中可以看出TiO<sub>2</sub>纳米管层通过纳米颗粒层与基底牢固地结合在一起。

## 2.4 不同长度的TiO<sub>2</sub>纳米管的光电性能

图5给出了不同厚度的TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜做为光阳极的染料敏化电池的电流-电压特性曲线,用作对比的纳米颗粒(NP)电极厚度约为12 μm。结合表1(染料敏化电池光电转化参数)可以看出:TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜厚度为16.8 μm的电池开路光电压和单独使用厚度相差不大的纳米颗粒层的保持一致,光电流密度有所下降。TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜的比表面积比同等厚度纳米颗粒薄膜小,虽然能够较好地传输光生电

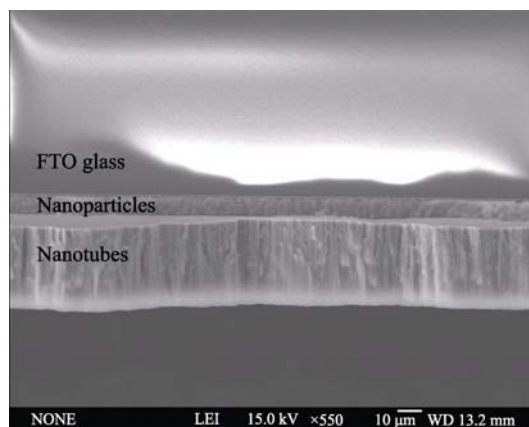


图4 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列与纳米颗粒相结合后电极的SEM照片  
Fig. 4 SEM image of the electrode combined TiO<sub>2</sub> nanotubes with nanoparticles

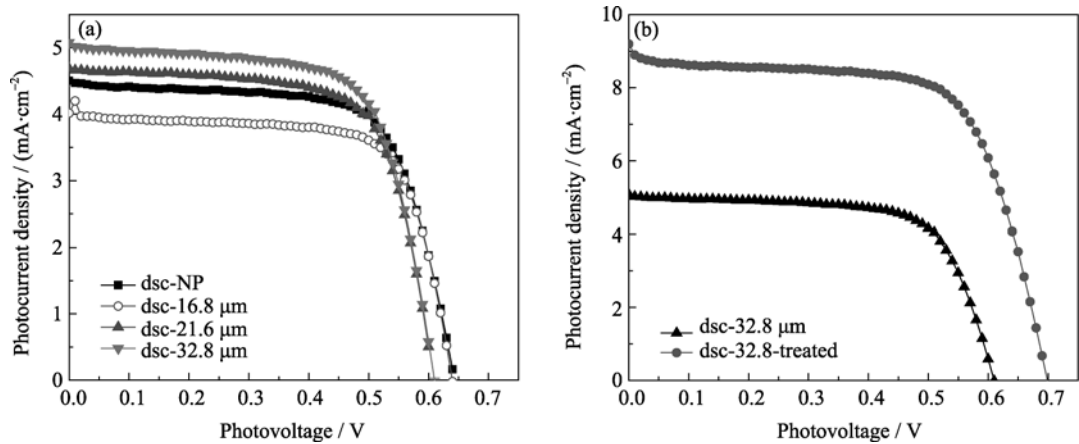


图 5 染料敏化太阳能电池光电转化效率  $I$ - $V$  曲线  
Fig. 5 The  $I$ - $V$  curves of dye-sensitized solar cells

表 1 染料敏化太阳能电池光电转化参数

Table 1 Photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells

Sample	$R_{ct}/\Omega$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	$\eta/\%$	$FF/\%$
dsc-NP	89.4	4.50	0.643	2.02	69.8
dsc-16.8 $\mu\text{m}$	78.5	4.01	0.639	1.81	70.7
dsc-21.6 $\mu\text{m}$	75.3	4.69	0.608	1.99	69.7
dsc-32.8 $\mu\text{m}$	32.7	5.08	0.609	2.09	67.6
dsc-32.8-treated	57.8	9.19	0.698	4.15	64.5

子,但在同等的厚度下吸附的染料较少,电解液的渗透交换能力也不及高度分散的纳米颗粒,直接导致光电流密度不高。当  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜厚度为 21.6  $\mu\text{m}$  时,其光电流密度超过 12  $\mu\text{m}$  纳米颗粒对应的电池。

在纳米管长度达到 32.8  $\mu\text{m}$  时,其对应的电池效率超过纳米颗粒染料敏化电池,达到 2.09%。基于纳米颗粒的电池最佳厚度在 12~16  $\mu\text{m}$  左右,继续增加厚度将会让光生电子的传输及导出变得极为困难<sup>[3]</sup>。高度有序的纳米管则能凭借其完整的一维电子通道将电子直接导出到导电基底上,从而增加了电子在光阳极中扩散距离<sup>[15]</sup>。随着纳米管长度的增加,吸附的染料也随之增加,有序结构的纳米管逐渐体现了其在电子传输方面的优势,即拥有更长的电子扩散长度。图 5(b)是 32.8  $\mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  纳米管染料敏化电池和同样长度并经  $\text{TiCl}_4$  处理的电池效率对比,可以看到,经过  $\text{TiCl}_4$  处理后的电池效率得到了明显的提高,达到 4.15%。

为了进一步分析  $\text{TiO}_2$  纳米管光阳极内部电子的传输情况,实验测量了  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒和  $\text{TiO}_2$  纳米管为光阳极的染料敏化电池的电化学阻抗谱(如图 6 所示)。

通常染料敏化电池阻抗可以包括 4 个电阻:处

在高频区( $>10^6$  Hz)的电阻  $R_s$  表征透明导电玻璃的板面电阻;处在高中频区( $10^3\sim10^5$  Hz)的电阻  $R_1$  表征铂电极和电解质之间电子交换的电阻( $Z_1$ );处在中频区( $1\sim10^3$  Hz)的电阻  $R_{ct}$  表示纳米多孔二氧化钛/染料/电解质之间的电子传输电阻( $Z_2$ ),以及处于低频区( $0.1\sim1$  Hz)的电阻  $R_2$  表征氧化还原对的能斯特扩散电阻( $Z_3$ )<sup>[16-17]</sup>。由于电池的电势较高,达到 0.7 V 左右,  $\text{TiO}_2$  的费米能级与导带靠近,能在半导体中形成很高的电子浓度,结果  $\text{TiO}_2$  本身的电阻可以忽略。

结合图 6(a)可以得到纳米颗粒的染料电池  $\text{TiO}_2$  界面电阻为 89.4  $\Omega$ ,而以长度为 16.8、21.6 和 32.8  $\mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  纳米管制备成的电池界面电阻分别为 78.5、75.3 和 32.1  $\Omega$ 。可见  $\text{TiO}_2$  纳米管薄膜/染料/电解质的界面电阻总体来说比纳米颗粒的要低,这意味着未经过任何修饰的  $\text{TiO}_2$  纳米管界面可能存在较多的缺陷,从而导致  $\text{TiO}_2$  导带中电子在这些缺陷处与电解质中  $\text{I}_3^-$  的复合比较严重,随着纳米管长度的增加,界面电阻呈减小的趋势。但经过  $\text{TiCl}_4$  处理过的 32.8  $\mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  纳米管的电池  $\text{TiO}_2$  界面电阻比未处理过的稍大,为 57.8  $\Omega$ ,意味着纳米管中表面缺陷减少,可以得知  $\text{TiCl}_4$  处理起到修复表面缺陷减少电子复合的关键作用,发挥了纳米管结构的优势,从而使效率得到提高。

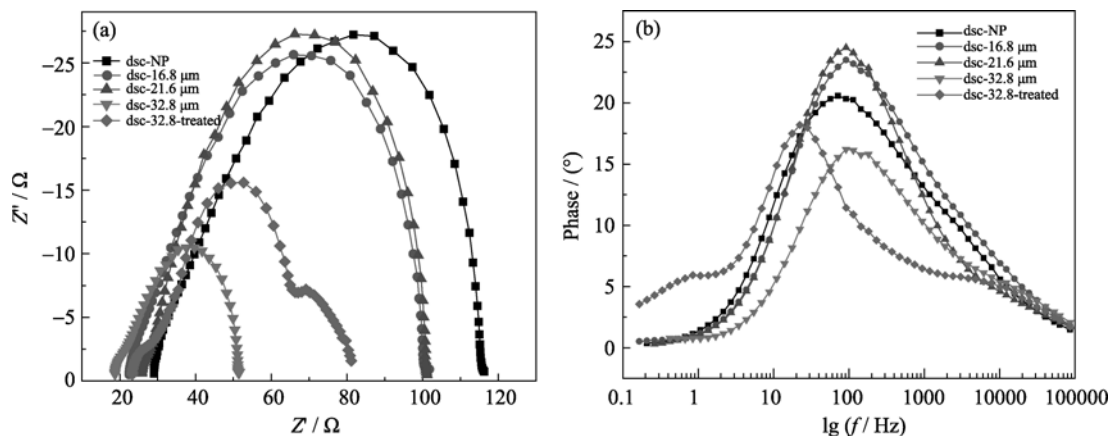


图6 不同纳米结构染料敏化太阳电池的电化学阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells with different structures

图6(b)是各个电池的Bode图, 通过中频峰的顶点所对应  $x$  轴的  $f_{\text{mid}}$  可以计算出电子寿命<sup>[18-19]</sup>:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\text{mid}}}$$

通过公式可以推算出电子在纳米颗粒以及长度为16.8、21.6和32.8  $\mu\text{m}$ 的TiO<sub>2</sub>纳米管光阳极内寿命分别为2.21、1.74、1.74和1.74 ms。电子在纳米颗粒薄膜中传输的寿命比在未经任何处理的TiO<sub>2</sub>纳米管中要长, 和阻抗谱的结果相符。同时, 我们可以发现TiO<sub>2</sub>纳米管长度的增加对于电子寿命的影响很小, 在Bode图中特征峰对应频率皆为91.52 Hz。

然而, 在TiCl<sub>4</sub>优化后的TiO<sub>2</sub>纳米管中电子的寿命得到了提高, 从1.74 ms提高到7.14 ms, Bode图特征峰出现了明显左移, 其对应的光电转化效率由2.09%提高到4.15%。TiCl<sub>4</sub>的处理会在TiO<sub>2</sub>纳米管管壁上形成了细微的TiO<sub>2</sub>颗粒<sup>[20]</sup>, 这些颗粒有两个作用: 第一是大大增加了薄膜的比表面积, 能吸附更多的染料来产生光生电子, 克服了纳米管本身的不足; 第二是这些颗粒能够填补TiO<sub>2</sub>纳米管上的一些缺陷, 有效地将电子和电解液的复合降低, 使电子在纳米管中的传输更加高效。这些结果说明有序的纳米管结构的长度对电子寿命影响很小, 需要对TiO<sub>2</sub>纳米管进行表面修饰才能增加电子寿命和减小复合。

### 3 结论

采用阳极氧化法, 在钛箔上垂直生长了不同长度有序的TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜, 管壁完整平滑, 缺陷少。结合TiO<sub>2</sub>纳米颗粒将TiO<sub>2</sub>纳米管薄膜完整地转移到FTO导电基底上, 让光从电池正面入射, 避

免了背光入射时光子在电解液和对电极的损失。

对基于不同长度TiO<sub>2</sub>纳米管的染料敏化电池性能进行了对比, 发现随着纳米管长度的增加, TiO<sub>2</sub>导带电子在缺陷处和电解质中I<sub>3</sub><sup>-</sup>的复合会更严重。TiCl<sub>4</sub>处理能够增大纳米管的比表面积, 弥补缺陷, 减少TiO<sub>2</sub>纳米管表面电子复合, 对于提高TiO<sub>2</sub>纳米管染料敏化电池有重要作用。阻抗谱分析表明: 有序的纳米管结构能增加染料吸附并有效改善电池内部的电子扩散长度, 提高电池效率。长度为32.8  $\mu\text{m}$ 的TiO<sub>2</sub>纳米管染料敏化电池优化后的效率最高, 达到4.15%。

### 参考文献:

- [1] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737-740.
- [2] Yella Aswani, Lee Hsuan-Wei, Tsao Hoi Nok, *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12% efficiency. *Science*, 2011, **334**(6056): 629-634.
- [3] Ito Seigo, Murakami Takurou N, Comte Pascal, *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(14): 4613-4619.
- [4] Varghese Oomman K, Paulose Maggie, Grimes Craig A. Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells. *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**(9): 592-597.
- [5] Kuang Daibin, Brillet Jeremie, Chen Peter, *et al.* Application of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2008, **2**(6): 1113-1116.
- [6] Allam Nageh K, Shankar Karthik, Grimes Craig A. Photoelectrochemical and water photoelectrolysis properties of ordered TiO<sub>2</sub>



- nanotubes fabricated by Ti anodization in fluoride-free HCl electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**(20): 2341–2348.
- [7] Kang Soon Hyung, Kim Hyun Sik, Kim Jae-Yup, *et al.* An investigation on electron behavior employing vertically-aligned TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 2009, **20**(35): 355307–1–6.
- [8] Liu Zhaoyue, Zhang Xintong, Nishimoto Shunsuke, *et al.* Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(1): 253–259.
- [9] Li Hongyi, Wang Jinshu, Huang Kelin, *et al.* In-situ preparation of multi-layer TiO<sub>2</sub> nanotube array thin films by anodic oxidation method. *Materials Letters*, 2011, **6** **5**(8): 1188–1190.
- [10] Raja K S, Gandhi T, Misra M. Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(5): 1069–1076.
- [11] Paulose Maggie, Shankar Karthik, Yoriya Sorachon, *et al.* Anodic growth of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to 134  $\mu\text{m}$  in length. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(33): 16179–16184.
- [12] Jin Xiao Yan, Liu Zhi Yong, Lu Yu Ming, *et al.* Enhanced conversion efficiency in dye-sensitized solar cells with nanocomposite photoanodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, **44**(25): 255103–1–5.
- [13] Park J H, Lee T W, Kang M G. Growth, detachment and transfer of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 2008(25): 2867–2869.
- [14] Bai Yu, Park Song, Park Hyeoung Ho, *et al.* The effect of annealing temperatures on surface properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Surface and Interface Analysis*, 2011, **43**(6): 998–1005.
- [15] Zhu Kai, Neale Nathan R, Miedaner Alexander, *et al.* Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays. *Nano Letters*, 2007, **7**(1): 69–74.
- [16] Natu Gayatri, Huang Zhongjie, Ji Zhiqiang, *et al.* The effect of an atomically deposited layer of alumina on NiO in P-type dye sensitized solar cells. *Langmuir*, 2012, **28**(1): 950–956.
- [17] Han Liyuan, Koide Naoki, Chiba Yasuo, *et al.* Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells: improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reducing internal resistance. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, **9**(5/6): 645–651.
- [18] Chen You-Han, Huang Kuan-Chieh, Chen Jian-Ging, *et al.* Titanium flexible photoanode consisting of an array of TiO<sub>2</sub> nanotubes filled with a nanocomposite of TiO<sub>2</sub> and graphite for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(23): 7999–8004.
- [19] Chen Qingwei, Xu Dongsheng. Large-scale, noncurling, and free-standing crystallized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(15): 6310–6314.
- [20] Roy Poulomi, Kim Doohun, Paramasivam Indhumati, *et al.* Improved efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotubes in dye sensitized solar cells by decoration with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(5): 1001–1004.