

染料敏化太阳能电池柔性 TiO₂ 电极的研究进展

王松¹ 于忠臣² 刘继伟³ 戴春雷¹ 张雷¹

(¹大庆石油学院地球科学学院, 黑龙江 大庆 163318; ²大庆石油学院化学土木建筑工程学院, 黑龙江 大庆 163318)
³大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要 柔性电极具有成本低、重量轻、携带方便和易大面积加工等优点,具有广阔的市场前景。综述了柔性染料敏化太阳能电池(DSSC)电极的各种制备方法,包括水热法、微波辐射法、紫外光辐照法、机械压膜法、沉积法、溅射法和低温烧结等,分析比较了各种方法所得染料敏化太阳能电池的光电效率。介绍了柔性电极的最新研究进展以及进一步发展方向。

关键词 柔性电极; 染料敏化; 光电性能; 太阳能电池

中图分类号 O614.82+1

OCIS 310.6845 260.5130

文献标识码 A

Research Progress of Flexible Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells

Wang Song¹ Yu Zhongchen² Liu Jiwei³ Dai Chunlei¹ Zhang Lei¹

¹ School of Geoscience, Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318, China
² School of Building and Architecture, Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318, China
³ School of Chemistry and Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318, China

Abstract Flexible electrode has broad market prospects due to its low cost, light weight, convenience to carry and prepare a large area cell. The different preparation methods of flexible electrode for dye-sensitized solar cells (DSSC) are reviewed. These methods involve hydrothermal method, microwave irradiation, UV irradiation, mechanical press, deposition, sputtering and low-temperature sintering, etc. The photoelectric performances of the DSSC assembled by different flexible electrodes are compared. The latest research progress and further development on the flexible electrode are introduced.

Key words flexible electrode; dye-sensitized; photoelectric performance; solar cell

1 引言

太阳能电池是人类利用太阳能解决未来能源危机的有效途径之一。1991年 B. O'Regan 等^[1]提出了成本低廉、制作简单和环境友好的染料敏化太阳能电池(DSSC),使太阳能光伏技术的大规模应用成为了可能。DSSC由 TiO₂ 薄膜电极、电解液和对电极组成。其中, TiO₂ 薄膜电极是染料敏化太阳能电池关键组成部分,是吸收太阳能光子并转换成电子的主体,其性能好坏决定了 DSSC 的整体性能。目前 TiO₂ 薄膜电极多是以导电玻璃为基体,在其表面涂覆或沉积 TiO₂ 晶粒来制备。这些方法大多必须经过 TiO₂ 浆液制备、浆液涂覆、高温烧结和自然冷却等过程,因而耗用时间较长,成本较高,而且不易大面积加工,限制了 DSSC 的应用^[2]。20 世纪 90 年代末期,人们开始尝试以柔性导电高分子聚合物作基底制备 TiO₂ 薄膜电极,这种柔性电极具有耐冲击性能好、重量轻、可随意变形、易大面积加工和制备成本低等优点。目前制备柔性电极的方法主要包括水热法、微波辐射法、紫外光辐照法、机械压膜法、沉积法、溅射法和低温烧结等,本文就柔性 DSSC 电极的制备情况及其光电性能进行详细的介绍。

2 柔性电极基体材料

制备柔性电极的导电基底主要采用表面涂有铟锡氧化物的 PET-ITO[poly(ethylene terephthalate)]和 PEN-ITO[poly(ethylene naphthalate)],方块电阻在 10~100 Ω 之间,透过率为 75%~80%。PET 的耐热性较差

收稿日期: 2009-06-17; 收到修改稿日期: 2010-02-04

作者简介: 王松(1976-),女,博士,副教授,主要从事半导体功能材料方面的研究。E-mail: wangsonghit@yahoo.com.cn

但价格比较便宜,而 PEN 耐热性较好但价格较高,因而,目前用于制备柔性电极的基体主要是 PET-ITO。

3 制备方法

3.1 水热法

2003年, D. Z. Zhang 等^[3]采用水热法制备了柔性电极。具体方法是将纳米 TiO₂ 粉末(P25)加入到 TiCl₄, TiOSO₄ 或 Ti(OiPr)₄ 的冰水溶液中,在玛瑙研钵中研磨或电磁搅拌后得到粘滞的糊状液,将此糊状液涂覆在 ITO-PET 面上。然后将 ITO-PET 放入带有高压釜中进行水热处理。2005年,李成玉等^[4]将 TiO₂ 薄膜放于盛满蒸馏水的非密闭容器中,在 100 °C 下加热 4 h 后从水中取出。所得电池的光电转换效率为 1.9%,但低于在高压釜中所得薄膜电极的光电性能。2008年 C. Y. Jiang 等^[5]用低温水热法制备出了阵列式的 ZnO 纳米线薄膜。他们发现纳米线之间的缝隙能有效地释放弯曲应力,基板在弯曲半径小至 2 mm 时仍不会脆裂。以 ZnO 纳米线薄膜和镀 Pt/ITO/PET 组成的 DSSC 在弯曲下仍保有原本的光伏特性,电池效率为 1.9%。

3.1 微波辐射法

2004年, S. Uchida 等^[6,7]发展了微波辐射法制备柔性 TiO₂ 薄膜电极。具体方法是将水热法制成 TiO₂ 粉末的胶体溶液(不含有粘合剂)涂到 ITO-PET 薄膜基板上,利用 2.45 Hz 或自制高频率的 28 Hz 微波电子线照射基板 5 min,得到结晶的 TiO₂ 薄膜。该方法可将 TiO₂ 快速加热到约 250 °C 并保持温度稳定。所得电池的光电转换效率如表 1 所示,分别为 0.74% 和 2.16%。其中 V_{oc} 表示开路电压, J_{sc} 表示短路电流密度, F_F 表示填充因子, η 表示光电转换效率。

表 1 不同微波强度条件所得电池的光电性能

Table 1 Photoelectric performance of cells prepared at different microwave intensities

Microwave intensity /GHz	V_{oc}/mV	$J_{sc}/(mA/cm^2)$	F_F	$\eta /%$
2.45	657	1.76	0.64	0.74
28	685	4.91	0.64	2.16

微波辐射法可以实现较之传统烧结工艺更短的结晶时间,而且可获得 TiO₂ 颗粒之间良好的颈连接。J. N. Hart 等^[8]证明了微波加热法与传统加热法不同。采用导电玻璃为基体制备的 TiO₂ 薄膜,在 250 °C 下微波辐射加热 30 min 后,获得的电池效率为 2.3%,同样条件下用传统加热方法获得的电池效率仅为 1.4%。

3.3 紫外光辐照法

紫外光辐照法是利用紫外光诱导组成凝胶网络结构的原子间化学键发生断裂,最终诱发前躯体的一OH间脱水生成 TiO₂ 晶体。管自生^[9]发现在高湿度条件下紫外光可以促使 TiO₂ 薄膜中的羟基、有机基团脱落,生成 Ti—O—Ti,从而使 TiO₂ 薄膜的强度、晶化程度显著提高。2006年 L. N. Lewis 等^[10]证明了紫外光辐照可以加速有机物分解,提高 DSSC 的光电转换效率。2002年 C. Longo 等^[11]研究了紫外辐照电极光电效率随时间的变化情况。所得电池光电效率较低,只有 0.32%,14 天后衰减到 0.17%,此后到 40 天时光电效率一直稳定在 0.17%,到 50 天时光电效率降到了 0.13%。

2005年, T. G. David 等^[12]将 P25 与二(2-羟基丙酸)二氢氧化二铵合钛(TALH)浆液和少量的 Triton X-100 经过机械搅拌后涂到 PEN-ITO 上成膜,采用 125 W 的高压汞灯照射薄膜 6 h,最高温度为 80 °C。TALH 具有在空气中稳定,能溶于水的优点,晶化后能够使 P25 颗粒之间有良好的颈连接。但所得薄膜有少量的颗粒团聚现象,薄膜与基体的粘结是不连续的,部分薄膜脱离了基体,所得电池的光电转换效率为 1.5%。

2006年 D. Zhang 等^[13]将异丙烷氧化钛(TTIP)加入到 TiO₂ 粉体乙醇溶液中,超声分散得到 TiO₂ 浆糊,刮涂成膜。自然晾干后进行紫外光辐照/臭氧处理。TTIP 厚度约为 0.145 nm,可在 TiO₂ 粉体表面原位水解,形成厚度为 0.38~0.95 nm 的锐钛矿型 TiO₂ 覆盖层,使 TiO₂ 颗粒之间保持良好的连接。所得电池光电转换效率达 3.27%。

2007年, N. Junichi 等^[14]采用紫外光对涂有 SP-210TiO₂ 浆液的 PEN/ITO 进行处理。具体方法是 TiO₂ 薄膜首先在 150~200 °C 下加热不到 1 h,然后在低压汞灯下照射 15 min。再将薄膜放入盛有水的烧杯中,并避免薄膜与水接触,在 100 °C 加热 1~2 h,最后 150 °C 加热 1 h。所得薄膜结晶程度较高,但工艺过程

较为复杂,所得电池的光电转换效率为 2.63%。

3.4 机械压膜法

机械压膜法主要是利用压力使 TiO_2 颗粒之间紧密连接成为连续的薄膜,增强 TiO_2 与基体之间的附着力。机械压膜法主要分为静态和动态两种。2001年,G. T. David等^[15]使用这两种机械压膜法制备了柔性 TiO_2 电极。具体方法是在 P25 浆液涂覆的 TiO_2 薄膜上附着一层 30 μm 聚乙烯薄膜,然后将薄膜置于两块平整的钢片之间,采用水力压力机对其施加 1000 kg/cm^2 的力^[16]。所得电池光电转化效率为 2.3%;动态压膜是采用滚筒碾粉机,使薄膜通过两个相互协调的滚筒。滚筒运行速度 1 m/s ,线压力为 400 kN/m 。所得电池的光电转化效率为 $3.1 \pm 0.4\%$ ^[17]。当压力提高到 1500 kg/cm^2 时,电池效率可达 5.51%^[18]。

P. de Almeida等^[19]采用 700 kg/cm^2 的静压力对 TiO_2 薄膜施压后,将其浸入到浓度为 7.5 mol/L $\text{Al}(\text{BuO})_3$ 的异丙醇溶液,然后在 100 $^\circ\text{C}$ 下加热 10 min ,以使 $\text{Al}(\text{BuO})_3$ 发生水解,从而得到 Al_2O_3 包覆的 TiO_2 薄膜,所得电池的光电转换效率达到了 5.3%,比包覆前提高了 20%。J. Halme等^[20]采用喷涂法将 TiO_2 浆液其喷涂在 PET/ITO 衬底上,晾干后对 TiO_2 薄膜施加 60~150 MPa 的压力。喷雾时保持基片温度为 80~100 $^\circ\text{C}$ 以使溶剂迅速蒸发。结果显示未经压缩的 TiO_2 薄膜由许多颗粒聚团构成,并随机分布在基片上。压缩后 TiO_2 聚团有所减少,但未能消除 TiO_2 密度随机分布的特性。喷雾法已经获得 2.8% 的电池效率。

3.5 直接沉积法

3.5.1 电沉积法

2005年 S. Yanagida等^[21]利用电泳沉积技术制备了 TiO_2 薄膜。具体方法是将 TiO_2 粉体的异丙醇溶液中放入电泳池中,采用不锈钢丝网为阴极,铝片作为阳极,在两极间加 195 V 的恒定电压,沉积 30 s 后得到 TiO_2 薄膜。图 1 为所得 TiO_2 薄膜的扫描电镜 (SEM) 照片,从图 1 可以看出,电泳沉积所得薄膜表面十分平整均匀,没有裂痕。

2004年 M. Tsutomu等^[22]把含有 20 nm TiO_2 颗粒和具有光散射功能的 500 nm TiO_2 的浆液放入电泳池中,在 1200 kV/cm 的静电场作用下,经 30 s 将 TiO_2 沉积到 PET-ITO 上。然后将所得薄膜放在商业的 TiO_2 溶胶 (NTB-13) 中,在 150 $^\circ\text{C}$ 下保温 5 min 。相应的光电转换效率约为 4.3%。2005年 J. H. Yum等^[23]采用电泳沉积的方法得到了 1.03% 的转换效率。较低的光电效率可能是由于 TiO_2 晶粒之间连接的不够紧密,连续性较差。为了进一步提高效率,对薄膜进行机械压膜处理,光电效率提高到 1.66%。2005年 T. Dentani等^[24]采用阴极沉积模板法以有苯乙烯基的染料制备了柔性的 ZnO 电极,所得电池光电转换效率达到 1.94%。

3.5.2 化学气相沉积

2002年,T. N. Miyasaka等^[25]首先采用 CVD 法对电泳沉积法所得的 TiO_2 薄膜进行了后处理。具体方法是将电泳沉积所得的 TiO_2 薄膜置于 80 $^\circ\text{C}$ 的 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ 气氛中,处理不到 20 min 得到 TiO_2 薄膜。CVD 产生新的 TiO_2 改善了电泳法制备的薄膜中 TiO_2 颗粒之间的颈连接。然后利用紫外辐照去除薄膜中的残余有机物。相应的电池效率达到了 3.8%。

3.6 溅射法

2006年 J. Halme等^[20]利用连接到空气压缩机上的喷枪将 P25 的乙醇溶液溅射到预先加热到 80~100 $^\circ\text{C}$ 的 ITO-PET 上制成 TiO_2 薄膜。然后将采用 MTS810 材料实验系统对薄膜进行施压处理,以增强 TiO_2 与基体之间的附着力。所得电池的光电转换效率为 2.8%。

3.7 低温烧结法

2000年,F. Pichot等^[26]将 PET/ITO 柔性衬底浸没在 TiO_2 颗粒的稀硝酸胶体中,取出进行旋涂处理,最后在 100 $^\circ\text{C}$ 烧结 24 h 成膜。该方法可通过控制初始胶体溶液的浓度和旋涂速度控制膜厚。相应的电池效率达 1.33%。

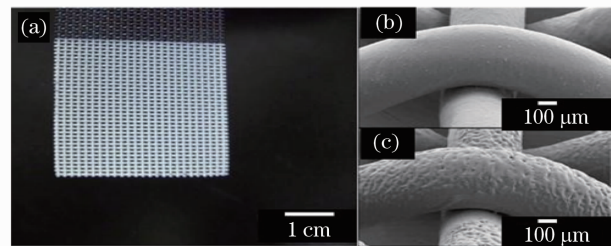


图 1 TiO_2 薄膜扫描电镜照片。(a) 附有 TiO_2 的不锈钢网, (b) TiO_2 薄膜表面, (c) 粗糙的 TiO_2 薄膜表面

Fig. 1 SEM photos of TiO_2 thin film. (a) TiO_2 coated stainless mesh, (b) surface of TiO_2 coating, (c) surface of TiO_2 rough coating

2006年, T. Kanzaki等^[27]利用低温烧结制备了柔性电极。具体方法是将P25, 蒸馏水与3 mm的氧化锆小球混合在一起, 加入10 mL蒸馏水并超声分散, 然后用旋转蒸发器将多余水份除去后, 最后将获得的TiO₂浆糊刮涂成膜, 在150 °C烧结24 h。用这种低温烧结法制备了厚度6.8 μm的光电极, 对应的光电转换效率达4.7%, 接近于传统高温烧结法制备的相应厚度光电极对应的电池效率。

3.8 直接涂覆法

S. S. Kim等^[28]采用直接涂覆法制备了ZnO包覆的TiO₂薄膜。具体方法是将TiO₂粉体加入到浓度为10 mol/L的ZnCl₂乙醇溶液中, 然后将液氮喷到溶液中。被N₂冻干的ZnCl₂很快包裹在TiO₂粉体表面, 接着将TiO₂粉体在500 °C下进行烧结1 h。最后将烧结所得粉体溶到乙醇中, 搅拌后涂覆成膜。相应的电池效率为1.21%。2007年, A. Du Pasquier等^[29]将丙醇钛与P25粉体分散到甲醇当中, 然后进行涂覆, 在50 °C下进行烘干, 所得电池的光电效率为3.55%。

3.9 其他方法

N. Lu等^[30]采用阳极法—化学气相沉积法制备了B掺杂的TiO₂纳米管电极, B使TiO₂纳米管对可见光的吸收发生了红移。与未修饰TiO₂纳米管相比, B-TiO₂纳米管的光电转换效率(IPCE)提高了31.5%。在λ > 290 nm光照下, 其IPCE达15.1%。

S. Ito等^[31]制备出了高效柔性染料太阳能电池, 具体方法是以钛箔为光阳极, 镀铂的ITO/PEN为对电极, 制备出了柔性的DSSC。研究发现, 采用TiCl₄处理纳米TiO₂薄膜能够增加单位体积内TiO₂的含量, 增大TiO₂薄膜的表面积, 电池效率达到了7.2%^[32]。电池的结构图如图2所示。TiO₂纳米管特殊的管状结构可使载流子在纳米管长度方向上顺利转移出去, 从而提高电池的光电转换效率^[33]。

2007年, X. Fan等^[34,35]利用纳米结构独特的光学以及电子学特性, 采用与传统太阳能电池完全不同的采光模式, 制备出了具有一维纤维结构以及网状结构的纳米晶柔性电极。该电极直径最小可以达到50 μm, 具有良好的柔性以及机械强度, 与纤维对电极(如铜丝)对称缠绕, 浸渍电解质之后, 可组成电池单元。一根5 cm长的电池开路电压最高达700 mV, 短路电流60 μA。目前该小组已经将工作拓展到了稳定性更好的固态电解质电池上, 电池的寿命已经超过3000 h。电池的SEM照片如图3所示^[36]。

2009年H. Pan等^[36]采用激光烧结和溅射协同作用在快速地将TiO₂组装到柔性导电基体上。所得TiO₂薄膜没有裂纹, 晶粒尺寸约为30 nm, 并含有少量的100~200 nm的大尺寸颗粒。所得电池光电转换效率为3.8%。

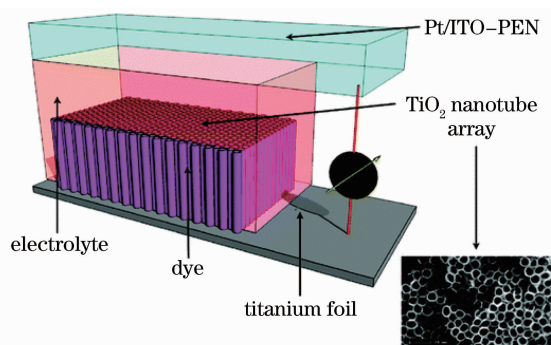


图2 由TiO₂纳米管组装的太阳能电池结构图
Fig. 2 Structure of solar cell assembled with TiO₂ nanotube

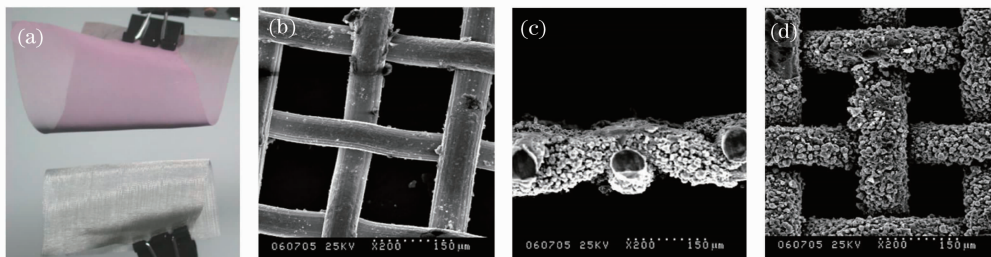


图3 纤维电池的扫描电镜照片。(a)制备电极的光学照片(上方, 4.5 cm × 7 cm)和网络状基体(下方, 4 cm × 5.5 cm)附有TiO₂的不锈钢网, (b)网丝基体的电镜照片, (c)和(d)电极顶视图和截面图

Fig. 3 SEM photos of fibre cell. (a) optical photo of as-prepared electrode (upper, 4.5 cm × 7 cm) and net substrate (lower, 4 cm × 5.5 cm), (b) SEM photos of mesh substrate, (c) and (d) top and sectional views of as-prepared electrode

4 结束语

综上所述,由于柔性 DSSC 具有价格低廉、制作简单、重量轻和可弯曲的优点,更能满足设计和应用需求。柔性 DSSC 电极的研究起步较晚,大都集中在 2000 年以后,主要由日本、美国、中国、韩国、瑞典和芬兰等少数几个国家在研究,但研究进程十分迅速,其中日本的研究工作十分突出。

目前,影响电池效率的主要因素是基体与 TiO_2 薄膜的结合力较差,导致光生电子在这个界面大量湮没;采用的基体大多是透光率较差的 PET-ITO,降低了电池对太阳光的利用率,导致电池光电转换效率较低。因而,柔性 DSSC 还需要做大量的研究工作才能充分发挥其应用潜力。一方面,由于柔性电极组成的 DSSC 光电效率普遍较低,因此只有提高柔性电极的光电性能才能满足 DSSC 的实际应用需要。另一方面,目前柔性电极缺乏长期的稳定性,因此还需提高柔性电极的稳定性和寿命等性能。虽然柔性 DSSC 的效率还无法与传统 DSSC 相比,柔性 DSSC 还是凭借其特有的优势得到全球科研人员的关注,并正在逐步发展成熟起来。若柔性电极能在效率和稳定性上取得突破进展,将会对 DSSC 的实际应用产生深刻影响。

参 考 文 献

- 1 B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737~740
- 2 Supachai Ngamsinlapasathian, Sorapong Pavasupree, Yoshikazu Suzuki *et al.*. Dye-sensitized solar cell made of mesoporous titania by surfactant-assisted templating method[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**(18-19): 3187~3192
- 3 D. Z. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura. Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid/gas interface[J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(10): 814~817
- 4 Li Chenyu, Lin Yuan, Li Xueping. Low-temperature preparation of nanocrystalline TiO_2 thin films by hydrothermal method [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, **50**(6): 527~530
李成玉,林 原,李学萍. 热液法低温制备纳晶 TiO_2 多孔薄膜电极[J]. *科学通报*, 2005, **50**(6): 527~530
- 5 C. Y. Jiang, X. W. Sun, K. W. Tan *et al.*. High-bendability flexible dye-sensitized solar cell with a nanoparticles-modified ZnO-nanowire electrode[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(14): 143101~143103
- 6 S. Uchida, M. Tomiha, H. Takizawa *et al.*. Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **164**(1-3): 93~96
- 7 S. Uchida, M. Tomiha, H. Takizawa *et al.*. Preparation of TiO_2 nanocrystalline electrode for dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation[J]. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2004, **81**(1): 135~139
- 8 J. N. Hart, D. Menzies, Y. B. Cheng *et al.*. A comparison of microwave and conventional heat treatments of nanocrystalline TiO_2 [J]. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2007, **91**(1): 6~16
- 9 Guan Zisheng. Effects of UV irradiation on the intensity, structure and hydrophilicity of sol-gel TiO_2 films in high-humidity [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, **61**(12): 2052~2082
管自生. 高湿度下紫外光辐射对 sol-gel TiO_2 薄膜强度、结构和亲水性性能的影响[J]. *化学学报*, 2003, **61**(12): 2052~2082
- 10 K. M. Lee, C. W. Hu, H. W. Chen *et al.*. Incorporating carbon nanotube in a low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO_2 solar cells[J]. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2008, **92**(12): 1628~1633
- 11 C. Longo, J. Freitas, M. A. Paoli de. Performance and stability of TiO_2 /dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2003, **159**(1): 33~39
- 12 G. T. David, Z. Inti, V. Elena *et al.*. New low-temperature preparation method of the TiO_2 porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV irradiation[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2005, **175**(2-3): 165~171
- 13 D. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann *et al.*. Room-temperature synthesis of porous nanoparticulate TiO_2 films for flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**(9): 1228~1234
- 14 N. Junichi, S. Mami, H. Takayuki *et al.*. All-plastic dye-sensitized solar cell using a polysaccharide film containing excess redox electrolyte solution[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **599**(26): 23~30
- 15 G. T. David, Z. Inti, V. Elena *et al.*. New low-temperature preparation method of the TiO_2 porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV irradiation[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2005, **175**(1-3): 165~171
- 16 H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson *et al.*. A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, **145**(3): 107~112

- 17 H. Lindstrom, A. Holmberg, S. E. Lindquist *et al.*. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates[J]. *Nano Lett.*, 2001, **1**(2): 97~100
- 18 S. A. Haque, E. Palomares, H. M. Upadhyaya *et al.*. Flexible dye sensitised nanocrystalline semiconductor solar cells[J]. *Chem. Commun.*, 2003, **21**(24): 3008~3009
- 19 P. de Almeida, J. van Deelen, C. Catry *et al.*. Microstructure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices[J]. *Appl. Phys. A*, 2003, **79**(7): 1819~1828
- 20 J. Halme, J. Saarinen, P. Lund. Spray deposition and compression of TiO₂ nanoparticle films for dye-sensitized solar cells on plastic substrates[J]. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2006, **90**(7-8): 887~899
- 21 S. Yanagida, A. Nakajima, Y. Kameshima *et al.*. Preparation of a crack-free rough titania coating on stainless steel mesh by electrophoretic deposition[J]. *Mater. Resear. Bull.*, 2005, **40**(8): 1335~1344
- 22 M. Tsutomu, K. Yujiro. Low-temperature fabrication of dye-sensitized plastic electrodes by electrophoretic preparation of mesoporous TiO₂ layers[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(11): 1767~1773
- 23 J. H. Yum, S. S. Kim, D. Y. Kim *et al.*. Electrophoretically deposited TiO₂ photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells[J]. *J. Photochem., Photobiol. A*, 2005, **173**(1): 1~6
- 24 T. Dentani, K. I. Nagasaka, K. Funabiki *et al.*. Flexible zinc oxide solar cells sensitized by styryl dyes[J]. *Dyes Pigments*, 2008, **77**(1): 59~69
- 25 T. N. Miyasaka, Y. Kijitori, T. N. Murakami *et al.*. Efficient nonsintering type dye-sensitized photocells based on electrophoretically deposited TiO₂ layers[J]. *Chem. Lett.*, 2002, **31**(12): 1250~1251
- 26 F. Pichot, J. R. Pitts, B. A. Gregg. Low-temperature sintering of TiO₂ colloids; application to flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(13): 5626~5630
- 27 T. Kanzaki, S. Nakade, Y. Wada *et al.*. Retardation of interfacial charge recombination by addition of quaternary ammonium cation and its application to low temperature processed dye-sensitized solar cells[J]. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, **5**(4): 389~394
- 28 S. S. Kim, J. H. Yum, Y. E. Sung. Flexible dye-sensitized solar cells using ZnO coated TiO₂ nanoparticles[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2005, **171**(3): 269~273
- 29 A. Du Pasquier. An approach to laminated flexible dye sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(26): 7469~7474
- 30 N. Lu, X. Quan, J. Y. Li. Fabrication of boron-doped TiO₂ nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(32): 11836~11842
- 31 S. Ito, N. L. Cevey, M. Grätzel *et al.*. High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode[J]. *Chem. Commun.*, 2006, (38): 4004~4006
- 32 X. K. Xu, Y. A. Shaban, B. William *et al.*. Nanotube enhanced photoresponse of carbon modified (CM)-n-TiO₂ for efficient water splitting[J]. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2007, **91**(10): 938~943
- 33 M. J. Maca'k, H. Tsuchiya, H. Ghicov *et al.*. Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes[J]. *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**(11): 1133~1137
- 34 X. Fan, F. Z. Wang, D. C. Zou *et al.*. Fibrous flexible solid-type dye-sensitized solar cells without transparent conducting oxide[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(11): 113510
- 35 X. Fan, F. Z. Wang, D. C. Zou *et al.*. Conductive mesh based flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(7): 073501
- 36 H. Pan, S. Hwan Ko, N. Misra *et al.*. Laser annealed composite TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells on glass and plastics[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(7): 071117