

柔性染料敏化太阳能电池 TiO_2 光阳极的制备

陈 蔚, 刘阳桥, 罗建强, 靳喜海, 孙 静, 高 濂

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 柔性染料敏化太阳能电池(Flexible Dye-Sensitized Solar Cell, FDSSC)是以聚合物或金属等柔性材料为基底的染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)。相比于刚性 DSSC, 其具有可弯曲、低成本、易大面积加工和应用范围广等优点, 越来越受到人们的关注。柔性染料敏化太阳能电池 TiO_2 光阳极的制备方法, 根据热处理温度的不同可以分为低温和高温制备方法, 其中包括化学法、压力法、电泳沉积法、转移法、金属基底上的制备以及一些新的制备等方法。本文结合 DSSC 光阳极中电子的传输和复合的基本原理, 针对电极的各制备方法进行了综述, 并对电池的相关性能作了一定的介绍; 最后, 对 FDSSC 未来的发展前景和有潜力的研究方向进行了展望。

关 键 词: 染料敏化太阳能电池; 柔性; 低温制备; 高温制备; TiO_2 ; 综述

中图分类号: TM914 文献标识码: A

Fabrications of TiO_2 Photoanodes for Flexible Dye-sensitized Solar Cells

CHEN Wei, LIU Yang-Qiao, LUO Jian-Qiang, JIN Xi-Hai, SUN Jing, GAO Lian

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Flexible dye-sensitized solar cell (FDSSC) is a type of dye-sensitized solar cell (DSSC) based on flexible substrates, such as plastics and metals, etc. The advantages of FDSSC over rigid DSSC involve bendability, lower cost, ease of large-scale production and wider application, which make it attract much attention. The fabrication methods for FDSSC photoanodes are generally categorized to low-temperature fabrications and high-temperature fabrications, including chemical additive method, mechanical compression, electrophoretic deposition, lift-off method, and some new technologies. This paper reviewed the above fabrication methods and the performance of the cells was discussed by taking into account the mechanisms for electron transfer and recombination. Finally, the future development of FDSSC was prospected.

Key words: DSSC; flexibility; low-temperature fabrication; high-temperature fabrication; TiO_2 ; review

随着人类物质需求的增长及对环境保护重要性认识的不断提高, 寻找清洁且廉价的能源代替传统化石能源的脚步也越来越快。在所有清洁能源当中, 太阳能无疑是最受青睐的。1991年, O'Regan与Grätzel提出了DSSC^[1], 相比于单晶硅太阳能电池, 它具有工艺简单、成本低廉以及环境友好等优点。

经过国内外学者二十几年的研究, 采用 TiO_2 纳米晶粒薄膜为光阳极的电池的光电转换效率由最初的7.1%提高至12%以上^[2]。DSSC的基本结构如图1所示, 主要包括: TCO (transparent conductive oxide)透明导电玻璃、 TiO_2 纳米晶粒薄膜、光敏染料、电解液以及对电极。光敏染料吸收太阳光后, 激发态染

收稿日期: 2013-10-25; 收到修改稿日期: 2013-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(51072215, 51102264, 51272265)

National Natural Science Foundation of China (51072215, 51102264, 51272265)

作者简介: 陈 蔚(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: sheldon_cw@student.sic.ac.cn

通讯作者: 刘阳桥, 研究员. E-mail: yqliu@mail.sic.ac.cn; 孙 静, 研究员. E-mail: jingsun@mail.sic.ac.cn

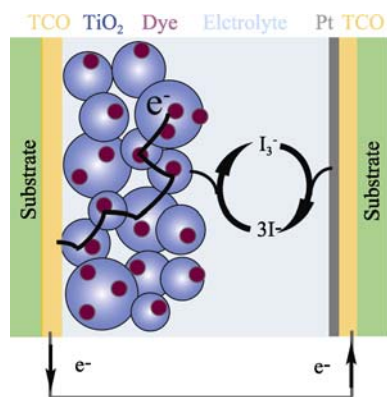


图 1 DSSC 结构示意图

Fig. 1 Schematic of the DSSC structures

料分子将电子转移至 TiO_2 纳米晶粒上，通过纳米晶粒形成的电子传输通道，电子会在透明导电玻璃上实现收集，失去电子的氧化态染料在电解液中还原态物质的作用下回到基态，最后氧化态的电解质在对电极处得到还原，从而完成整个电池反应过程。在这一过程中，有一部分电子通过背反应的方式被氧化态染料和电解质中的 I_3^- 离子复合。

采用透明导电玻璃基底的传统刚性 DSSC 重量大、成本高，因而近年来以 ITO(氧化铟锡, indium-doped tin oxide)-PET(聚对苯二甲酸乙二酯, polyethylene terephthalate)、ITO-PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯, polyethylene naphthalate)以及部分金属箔片为基底的柔性染料敏化太阳能电池^[3](Flexible dye-sensitized solar cells, FDSSC)得到越来越多的关注(如图 1 所示)。FDSSC 具有重量轻、可进行卷对卷生产等优点，生产成本大为降低。据估算，规模化生产(4~10 MWp/年)的 FDSSC 的成本将比刚性 DSSC 降低一半，只要 1 \$/Wp^[4]。并且 FDSSC 可弯折及不易破损的特性也极大地扩展了它的应用范围。上述优异的特性使得 FDSSC 在建筑光伏一体化、军事航天以及移动能源系统等方面具有明显的优越性，引起了广泛关注。

DSSC 的光阳极是电池的核心部分，其制备方法和显微结构直接影响电池的光电转换效率。本文首先阐述 DSSC 光阳极的电荷传输及复合原理，然后详细介绍 FDSSC 中 TiO_2 光阳极制备方法以及相关电池性能的最新进展。按照目前普遍采用的两种类型柔性基底(聚合物和金属)耐受温度的不同，本文将 FDSSC 的制备过程分为低温($\leq 150^\circ\text{C}$)和高温制备两类。

1 DSSC 光阳极的电荷传输及复合

染料敏化太阳能电池中电荷的传输与复合的主

要过程如图 2 所示。氧化钛层的厚度一般为几微米至几十微米，而构成光阳极的氧化钛纳米颗粒的尺寸通常只有十几或几十纳米，加之电子的传递路线曲折，因而电子需要穿越 $10^6 \sim 10^7$ 个纳米微粒才能到达透明导电基底被收集。在这一过程中，部分电子会通过背反应的方式被氧化态染料和电解质中的 I_3^- 离子复合(如图 2 中的虚线)，因而只有电子扩散距离($L = \sqrt{D\tau}$)大于其与透明导电基底距离的电子才能被收集并形成光电流，上式中 D 为电子扩散系数， τ 为电子寿命^[5]。因而提升光阳极电子收集效率的关键是如何提高电子传输系数，以及降低电子在氧化钛/电解质界面的复合几率以延长其寿命。

由于氧化钛纳米晶颗粒尺寸较小不足以支撑内建电场，加之 DSSC 中高浓度电解质的屏蔽作用，因而 DSSC 的电子传输机制是浓度梯度驱动下的扩散。电子并不是在导带中直接传输的，而是通过“捕获-释放”过程实现的，即电子首先被能级分布上的浅陷阱态势垒捕获，再通过热激发被释放进入导带，经过多个这样的过程最终传递到透明电极被收集^[6]。这些浅陷阱态势垒由氧化钛薄膜中的晶格失配、无定形组分以及氧空位等组成，它们存在于晶粒内部、晶界或者半导体/电解质界面(表面态)。陷阱态势垒数目越多，则电子在势垒中停留时间越长，电子扩散速率越慢。另一方面，电子在半导体/电解质界面的复合也与表面态密切相关。表面态的存在使电子与电解质中 I_3^- 离子的复合反应发生更为容易。总之，电极材料结晶性、晶界数量及连接状态以及表面态等对光阳极的电子传输以及复合均具有十分重要的影响。

国内外研究者针对 FDSSC 的电子传输和复合问题，也进行了一定研究^[7-8]。Nakade 等^[7]利用强度

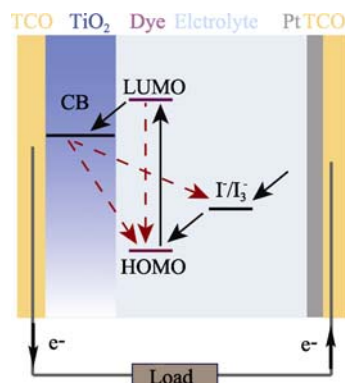


图 2 电荷传输与复合的主要过程

Fig. 2 Schematic of the electron transfer and recombination processes

Solid lines for transfer and dashed lines for recombination

调制光电流/光电压谱(IMPV/IMPS)为手段,研究了光阳极热处理温度对 DSSC 的电子扩散系数 D 、电子寿命 τ 以及电子扩散距离 L 等的影响。研究表明,150℃ 热处理的光阳极中电子势垒数目多,且颗粒间颈连较弱导致电子扩散系数低;同时较多数量的表面态也增加了电子-空穴的复合几率,电子寿命缩短,上述两方面共同导致其电子扩散距离较短,仅为 450℃ 处理光阳极的五分之一左右,因而当电极较厚时,其电池短路电流明显低于高温电极。

鉴于上述状况,目前 FDSSC 光阳极的研究重点是如何通过化学或物理的手段改善颗粒间颈连状况以降低晶界电子传输阻力并减少电子背反应损失。并在此基础上发展出了低温制备和高温制备两大类 FDSSC 的光阳极制备方法。

2 FDSSC 光阳极的低温制备

低温制备光阳极主要是针对 ITO-PEN 和 ITO-PET 等聚合物材料基底而言,其热处理的最高温度不宜超过 150℃,否则基底的结构会发生变化。由于温度的受限, TiO₂ 纳米浆料中辅助成膜的添加剂也受到相应的限制,高沸点的有机助剂将无法应用于低温浆料。另外,不同于传统经过 450℃ 以上高温处理的电极,150℃ 下热处理得到的 TiO₂ 纳米晶粒薄膜,其晶粒与晶粒以及薄膜与基底之间的连接性能相对较差,这会降低电子的传输和收集效率,并增加电子的复合几率,成为影响电池整体效率的主要因素。因此,如何在制备过程中提高纳米颗粒之间以及薄膜与基底间的有效连接成为了低温制备光阳极研究的首要目标。下面对低温制备光阳极的方法做更详细的分类与介绍。

2.1 化学法

化学法主要是通过添加化学助剂制备出适用于刮涂、旋涂或丝网印刷等成膜方法的浆料。化学助剂的加入主要起到两方面作用:一是改善浆料流变性,使其更适宜成膜;二是有效提高低温热处理过程中 TiO₂ 颗粒间的有效连接以及氧化钛纳米微粒与基体材料的连接性,促进电子传输。

Zhang 等^[9]将 TiO₂ 纳米颗粒粉末与钛的醇盐(四异丙醇钛、钛酸四丁酯等)按一定比例混合制成浆料并刮膜制成电极,电极在干燥后进行水热处理。反应过程中水蒸气将薄膜中 TiO₂ 颗粒表面的非晶态 TiO₂ 转变为结晶态,从而提高颗粒之间的连接。在 AM1.5 的模拟太阳光照射条件下,基于 FTO-玻璃和 ITO-PET 基底含四异丙醇钛电极的 DSSC,光电

转换效率分别为 4.2% 和 2.5%。这种方法虽然有效地提高了颗粒间连接作用,但制备过程比较繁琐,另外异丙醇钛的不稳定性以及水热后电极中残留的异丙醇都有可能对电极的性能产生影响。

在 TiO₂ 浆料中直接加入结晶态的 TiO₂ 溶胶,以其作为大颗粒之间的连接剂,其作用类似于上述提到的水热过程,然而制备过程却简化很多。Li 等^[10]和本课题组^[11]对 TiO₂ 溶胶增强的光阳极制备进行了一定研究。前者的研究中, TiO₂ 溶胶被称为“纳米胶水”,将其与 P25 粉体混合后制成浆料。浆料的 HR-TEM 形貌如图 3 所示,图 3(b)中显示了“纳米胶水”颗粒在 P25 颗粒间形成的连接。两者最终在玻璃基底上测试得到的电池效率分别为 3.7% 和 4.4%,与未添加 TiO₂ 溶胶相比分别提高了 25% 和 13%。刘凤娟等^[12]也发现水热处理 TiO₂ 纳米粉体(Degussa 公司)的水-乙醇浆料可以显著改善其稳定性和分散性,将其与水热处理前的浆料混合,组装的低温 DSSC 光电转换效率远高于单独采用水热处理前浆料的电池。

通过在 TiO₂ 浆料中添加酸或碱,可以改变纳米微粒的相互作用及浆料的粘度,从而对电极的成膜过程产生很大的帮助。Park 等^[13]研究指出,在含有醋酸的酸性 TiO₂ 浆料中,加入一定量的氨水中和,浆料中电解质浓度的增加会导致 TiO₂ 颗粒絮凝,浆料粘度明显提高。其他的一些添加剂,如六氟硅酸^[14]和盐酸^[15]等,都对于低温制备 TiO₂ 电极的性能有不同程度的提高。

2.2 压力法

TiO₂ 薄膜中的纳米颗粒在外力作用下相互挤压,形成有效的颈连,不仅可以降低晶界处电子传输电阻,而且可以提高纳米微粒的平均配位数,缩短电子

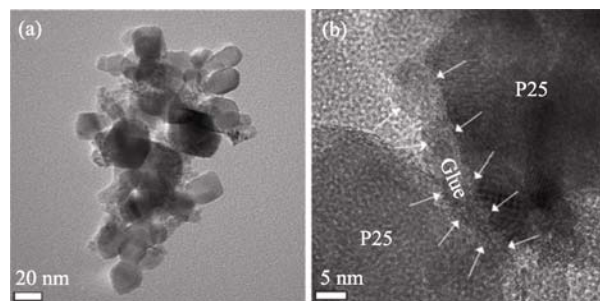


图3 P25 颗粒与“纳米胶水”颗粒的 HR-TEM 图像^[10]

Fig. 3 HR-TEM images of the microstructure of the inter-particle connections between the P25 particles (a) and the smaller nanoglue particles (b)^[10]

(a) Image of nanoglue TiO₂ particles located in between the P25 particles; (b) Boundaries of the nanoglue and P25 particles with arrows

传输路径,从而提高电子传输和收集效率^[16-17]。利用塑料基底不易碎的特点,这种通过在电极上下两端施加一定压力提高电极性能的方法发展非常迅速,在提高电池性能方面展现了优异的结果。

Lindström 等^[18]最先发表了关于压力法在低温制备 TiO₂ 光阳极中的应用,并随后提出了静态压力法和动态压力法^[19]。相比之下,静压得到的电池效率略高于动压,但动压法也为今后电池的卷对卷生产提供了很好的经验。由静压法制备的柔性光阳极与镀铂柔性对电极组合成的全塑料基底电池,在标准太阳光条件下效率为 2.3%。Lindström 等认为塑料导电基底的高电阻(60 Ω/□)是导致电池效率在高光强条件下较低的主要因素。他们还指出,压力法制备光阳极的过程中,是否进行低温热处理对于电极的性能没有明显影响。

2007 年, Yamaguchi 等^[20]采用压力法在 ITO-PEN 塑料基底上制备光阳极,其全柔性基底电池的效率在 100 mW/cm² 的光照条件下达到了 7.4%,对于 FDSSC 而言是一个相当好的结果。进一步的研究发现^[21],压力大小, TiO₂ 薄膜厚度以及相关表面处理都对电池的效率提升有一定的影响。图 4(a)显示了电池相关参数与压力之间的关系,从图中可以看出,随着压力的增加,开路电压(V_{oc})与填充因子(FF)的变化并不明显,短路电流(J_{sc})的变化非常突出。由于压力的作用, TiO₂ 纳米颗粒间的颈连增强,电子在受压薄膜中的扩散变得更加容易。此外,如图 4(b)所示,抗反射膜(Antireflection-film, AR-film)的加入对于 ITO-PEN 的透光率有明显的提升。通过在光阳极侧塑料基底上增加抗反射膜并对各项参数进行优化后,光照面积为 0.25 cm² 的全塑料电池,光电转换效率达到了 8.1%;而光照面积为 1.11 cm² 的电池,效率也达到了 7.6%。

冷等静压是金属和陶瓷生产中一种常用的成型方法,它主要是将样品真空密封后投入液体介质中,

对液体施加以一定压力,从而提高材料的致密度。由于冷等静压是不同方向均匀受压,因而适合任意形状的电极,电池效率也较高。Lindström 等^[18]采用 P25 纳米氧化钛粉末为原料,通过在 200 MPa 压力下进行冷等静压制备光阳极,制备的柔性 DSSC 在 100 mW/cm² 和 15 mW/cm² 下的光电转换效率分别达到 6.3% 和 7.4%。

若排除塑料基底低透光率以及高方块电阻的影响,由压力法制备的光阳极性能已经接近高温烧结制备的电极性能。因此,这种“低温物理烧结”过程,能够有效地提高 TiO₂ 纳米颗粒间的相互作用,形成较好的电子传输通道。且该方法可以与目前的“卷对卷”的低成本制备工艺相结合。但要保证电池在大面积范围内结构的高度均一性及性能的可重复性,目前的加工水平还需要进一步提升。

2.3 电泳沉积法

电泳沉积法制备 FDSSC 光阳极的过程是利用带电的 TiO₂ 纳米粒子在电场中向带有相反电荷的柔性基体定向移动并最终沉积来实现的。不同于刮涂法和丝网印刷法对浆料粘度有要求,电泳沉积法制备过程中只需要获得较好分散性的 TiO₂ 纳米颗粒分散液,因此可以减少改性添加剂的使用。此外,电泳沉积还具有成本低廉、设备简单、薄膜厚度易控制、对沉积基体的形状及尺寸几乎没有限制等优点,非常适宜于大规模生产。

电泳沉积法制备 TiO₂ 薄膜过程中,颗粒与颗粒间通过静电力相互吸引成膜,因此结合力相对较弱,电子传输性能远远低于高温烧结获得的薄膜,因而研究初期电池的效率普遍不高^[22-23]。如 Yum 等^[24]使用 P25 粉末、异丙醇、硝酸镁和去离子水组成的分散液,通过电泳沉积法制备光阳极,在不进行任何后处理的情况下,获得的柔性染料敏化电池效率为 1.03%;而对光阳极进行压力处理后,电池的效率提高为 1.66%。

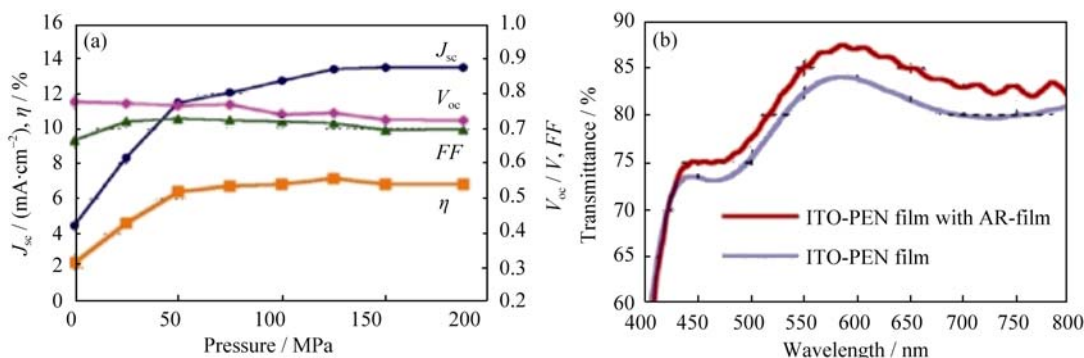


图 4 压力与电池性能关系图(a)和 ITO-PEN 涂覆抗反射膜前后的光透射率(b)^[21]

Fig. 4 Relationship between the pressure applied to the TiO₂ film and the performance of the fabricated plastic-substrate DSC (a) and transmittance of ITO-PEN films with and without an AR film (b)^[21]

Chiu 等^[25]发现电泳沉积的 TiO₂ 薄膜在干燥过程中因应力作用容易产生微裂痕,如图 5(a)所示,从而对电极的性能会产生影响。Chiu 等通过对单次沉积的 TiO₂ 薄膜进行二次电泳沉积,有效地修复了一次沉积形成的微裂痕(图 5(b))。他们发现,当二次电泳沉积的电流密度由 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降到 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,沉积速率相应降低,光阳极处电荷转移电阻下降了 1 个数量级,电子的扩散系数也有明显的提高。可见,优化二次沉积的速率对改善电极性能至关重要。

与多次电泳沉积法相类似,Grinis 等^[22]提出了溶胶-凝胶电泳沉积法,在一次沉积的 TiO₂ 纳米颗粒上,沉积一层非晶态 TiO₂ 颗粒层可提高原颗粒间的相互连接。另外,根据沉积前后电池开路电压的变化可以得知,电子与电解液的复合作用也受到了抑制,因而能大幅提高电池的效率。经过对沉积参数的控制和 TiO₂ 电极的压力处理, TiO₂/非晶态 TiO₂ 双层结构光阳极的电池效率达到了 6.2%。Grinis 等还发现,在 TiO₂/非晶态 TiO₂ 结构外,再沉积一层 MgO 绝缘层,电子的复合作用受到进一步地抑制,电池的开路电压也随之提高。

电泳沉积中颗粒表面的带电情况对其成膜速度和均匀性等也具有重要影响。最近本课题组^[26]通过对 TiO₂ 纳米棒表面进行 TiCl₄ 处理,使其表面电荷量提高了三倍,从而提高了电化学沉积制膜效率及薄膜质量。研究还发现,通过在 FTO 与氧化钛棒薄膜间引入一层薄薄的 P25 颗粒,可以改善两者间的界面结合,在没有任何煅烧或加压处理的条件下,制备的低温 DSSC 的效率达到 4.35%。

由上所述,结合压力处理以及多次沉积等后处理手段后,电泳沉积制备的 FDSSC 发展十分迅速,性能提高也很快。尤其是近年来发表的一些电泳沉积制备有序半导体薄膜技术的发展^[27]更为 FDSSC 的性能突破提供了更多的可预期空间。

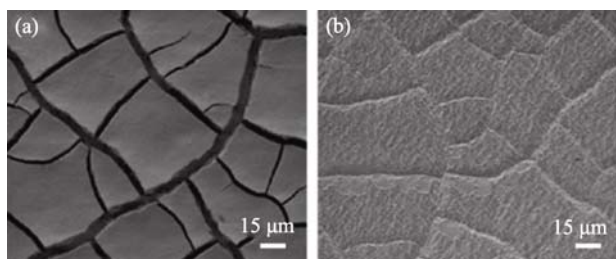


图5 一步(a)和两步(b)电泳沉积在ITO-PEN层上的P-90 TiO₂ 纳米结构的显微图像^[25]

Fig. 5 Microscopies of electrophoretically deposited P-90 TiO₂ nanostructure on ITO/PEN film by one-step process (a) and two-step process (b)^[25]

2.4 其他方法

以上提到的几大类低温制备光阳极的方法是比较常见的,一些新型功能材料以及先进材料制备手段的发展也为 FDSSC 光阳极的研究提供了新的思路,值得借鉴。

低维碳纳米材料作为一类具有独特结构与性质的新型材料,越来越受到人们的关注。其中碳纳米管和石墨烯因其优异的电子传输性能,被越来越多地应用到 DSSC 的电极当中^[28-29]。研究表明, TiO₂ 导带中的电子可以注入到碳材料中,通过碳材料形成的导电网络快速传递,因而电荷收集效率较高。Lee 等^[30]在 TiO₂ 浆料中加入了 0.1wt%的多壁碳纳米管(MWCNTs)后发现,低温制备的电池的短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)都有所提高,光电转换效率也由 4.15%提高到 5.02%。通过对电池瞬态光电电压测试的结果(图 6)进行分析,估算出加入 0.1wt%的多壁碳纳米管后,电子寿命由 2.00 ms 增加到 2.75 ms。由此可知,光阳极中加入一定量的 MWCNTs 后,可以减少电子的复合,并增加电子的寿命。目前,有关石墨烯材料在低温光阳极中的应用仍未见报道。

原子层沉积技术(atomic layer deposition, ALD)是近些年发展起来的一种新型材料制备方法。Aravind 等^[31]采用 ALD 技术在介孔 SiO₂(平均颗粒尺寸为 28 nm)模板上沉积一层 TiO₂,作为电池的光阳极。如图 7 所示,当沉积温度为 200℃,且 TiO₂ 层厚度达到 15 nm 时, TiO₂ 层的 XRD 图谱具有明显的锐钛矿峰。通过参数优化,光阳极中 SiO₂ 介孔层与 TiO₂ 沉积层分别为 8 μm 和 15 nm 时,电池的效率为 7.1%。原子层沉积制备的 TiO₂ 层具有锐钛矿相和连续的特点,能为电子的迁移提供较好的传输通道。

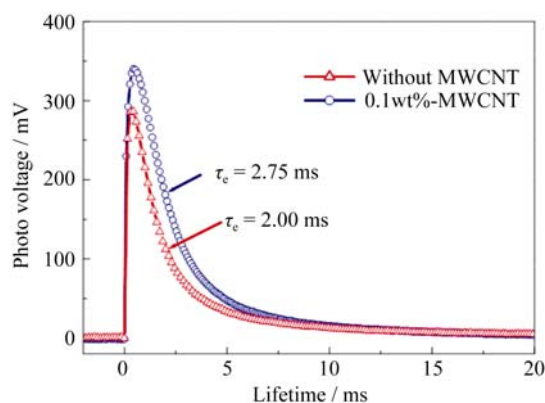


图6 两种光阳极 DSSCs 的瞬态光电电压测量^[30]

Fig. 6 Transient photovoltage measurements of the DSSCs with various TiO₂ electrodes prepared with or without 0.1wt% MWCNT^[30]

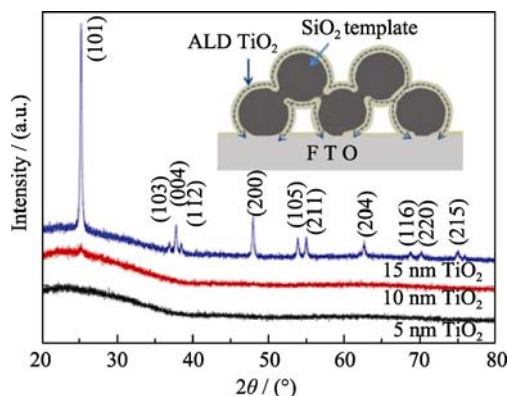


图 7 不同厚度的原子层沉积 TiO_2 薄膜 XRD 图谱和光阳极结构示意图^[31]

Fig. 7 XRD patterns of the as-deposited ALD TiO_2 overlayer of three different thicknesses (5, 10 and 15 nm) on $3\ \mu\text{m}$ mesoporous SiO_2 films^[31]

The inset schematic depicts the ALD TiO_2 deposited on a silica mesoporous template with the dashed lines indicating the electron transport pathways

虽然 200°C 的沉积温度并不适用于 PET 等聚合物基底, 但该方法在降低 TiO_2 光阳极制备温度的尝试中迈出了新的一步。对该方法而言, 模板材料并不局限于 SiO_2 , 选择有利于光电反应的模板材料, 电极的性能会有进一步的提高。

电喷涂法与电泳沉积法都属于静电沉积法的范畴。Lee 等^[32]运用电喷涂的技术, 使 TiO_2 纳米颗粒在 ITO-PEN 上以球状堆积体的形式沉积。通过压力和钛酸四丁酯(TTB)的处理, 电池效率达到了 5.57%。其他方法如 CVD 法^[33]、微波处理法^[34]以及 UV- O_3 处理^[35]等, 对于增强 TiO_2 颗粒间连接或去除电极中残留有机物都有一定的作用, 可根据浆料的组成以及制备过程做出相应的选择, 用于提高电极的性能。

综上所述, 低温制备光阳极已经开展了大量的研究工作, 通过对浆料组分、成膜方法等的优化, 基于塑料等柔性基底的 FDSSC 的光电转换效率最高已达 8.1%^[21]。

3 FDSSC 光阳极的高温制备

目前低温制备的 FDSSC 光阳极无论从电子扩散系数、电子寿命等方面与高温制备的电极都存在不小的差距。FDSSC 制备过程中, 若要利用高温处理提高 TiO_2 纳米颗粒间的连接, 需要使用金属基底或者是特殊的工艺方法来实现。

3.1 金属基底

将氧化钛膜涂覆于钛箔、不锈钢、钨箔、锌箔

等金属基底, 也可以构建柔性染料敏化太阳能电池。与塑料基底相比, 这种电池的突出优点是 TiO_2 纳米薄膜可以进行高温烧结, 因此 TiO_2 纳米颗粒间的颈连较为充分, 电子传输效率高, 且电子-空穴复合不严重。尤其是钛箔, 由于高温处理表面生成的 TiO_2 层与 TiO_2 光阳极间的电子传输不存在能垒, 因而电池效率较高。但这种太阳能电池由于金属基底不透光, 只能采用背照式(back-illuminated), 即光从对电极方向入射, 电解质和对电极对光的吸收降低了光阳极可利用的光子数量, 对电池效率有一定程度的负面影响。另外, 金属/ TiO_2 界面处的电子与电解质的复合严重, 因而金属基底的过渡层制备十分重要。Kang 等^[36]在不锈钢基底上溅射沉积了 SiO_x (~150 nm) 颗粒过渡层和 ITO(~150 nm) 导电层作为导电基底, 以刮涂法制备 TiO_2 光阳极, 并在 470°C 下烧结制成的电池效率为 4.2%。其中 SiO_x 层有效地防止了不锈钢中的电子与电解质的复合作用。Park 等^[37]制备的类似结构的 FDSSC 光电转换效率达到了 8.6%。Ito 等^[38]以金属钛作为基底材料, 制备得到了效率为 7.2% 的柔性电池。

一维氧化钛纳米阵列结构, 如氧化钛纳米线、纳米管等因具有更高的电子迁移率而在 DSSC 光阳极中展示了重要的前景^[39-40]。作为 FDSSC 的光阳极, 这些特殊的低维纳米结构具有诸多方面的优越性: 电子传输中经过的晶界数目明显减少, 因而具有较高的电荷扩散系数; 一维材料垂直于导电基底, 电荷到达透明导电基底所需的扩散距离短, 因而电荷收集效率高; 原位生长 TiO_2 保证了 TiO_2 阵列与 Ti 基底间较强的界面结合, 因而界面电荷传输电阻较小; 低维纳米结构可以更有效地释放太阳能电池弯曲时产生的应力, 因而电池的耐弯曲性更强。

Liao 等^[41]在碱性条件下采用两步水热法在钛箔表面获得了接枝 TiO_2 纳米棒的氧化钛纳米线, 并以其为光阳极, 以 PEDOT/ITO-PET 为透明对电极, 获得的电池效率为 4.32%。Wu 等^[42]将碱性水热处理钛箔获得的三维交错分级结构 TiO_2 电极在 400°C 煅烧 30 min 后作为光阳极, 与镀有单壁碳管或 Pt 的钛网的透明对电极组装成柔性染料敏化太阳能电池, 电池的光电转换效率达到 6.43%。

Chen 等^[43]将长有 TiO_2 纳米管的 Ti 箔作为柔性光阳极, 在真空炉中把 TiO_2 纳米颗粒与石墨纳米颗粒填充入 TiO_2 纳米管中, 该电池的效率达到 5.75%, 比不含颗粒的 TiO_2 纳米管电池的效率提高了近 30%。 TiO_2 纳米颗粒的引入增加了电极对光的吸收,

石墨纳米颗粒则提高了电极的电导率, 两者的加入降低了光阳极/电解液界面处的电荷转移电阻, 短路电流值因而也有相应的提高。

金属基底的材料不仅仅局限于金属箔, 金属丝^[44,45]和金属网^[46]皆可作为电池光阳极的基底, 因此电池的结构也变得多样化。同样是以生长在金属 Ti 上的 TiO₂ 纳米管为光阳极, Liu 等^[45]选用 Ti 金属丝作为电池的基底材料, 将长有 TiO₂ 纳米管的 Ti 丝、作为对电极的 Pt 丝以及电解液封装在一个透明玻璃管内做成电池, 如图 8(a)所示, 这种结构的电池被称为“染料敏化光伏线”(dye-sensitized photovoltaic wires, DSPVWs)。其中 TiO₂ 纳米管包裹在 Ti 金属丝外沿径向辐射状生长, 如图 8(b,c)所示, 因此 DSPVWs 可以吸收任何方向入射的太阳光。目前这类太阳能电池的光电转换效率还很低, 但因其可编织成织物等特点而展示出广阔的应用前景。

目前金属基底的太阳能电池还存在着一些共性的突出问题, 如需要选择适宜的电解质以减少对入射光的吸收以及改进对电极制备工艺以减少光的散射和吸收, 从而降低背照式结构造成的电池性能损失。针对上述问题, 近年在高效透明对电极材料(碳纳米管、石墨烯)^[47-48]以及可见光区吸收较少的钴配合物电解质方面的研究发展迅速^[49]。此外, 金属基底在电解液中的稳定性也非常重要。不锈钢基底在碘基电解液中的稳定性不如钛箔^[50], 但金属钛的价格却相对较高。改进电解液的组成以适应其他金属基底, 或者在较便宜的金属基底上沉积金属钛薄层, 都可以降低电池的成本。

3.2 转移法

塑料基底的光阳极在一般情况下无法进行烧结,

但是, 将高温烧结后的 TiO₂ 薄膜转移至塑料基底上, 不仅避免了塑料基底的形变, TiO₂ 颗粒间的电子传输性能也得到增强。对于转移法来说, 如何在剥离过程中保持 TiO₂ 薄膜的完整性以及如何实现该薄膜与新的柔性基底间牢固的界面结合是研究的重点。

转移法最早由 Dürr 等^[51]提出, 他们在镀有 Au 的玻璃上沉积 TiO₂ 纳米颗粒并作烧结处理, Au 被溶解后, 剥离出的 TiO₂ 纳米薄膜被转移至事先沉积了作为连接层的小颗粒 TiO₂ 的导电基底上, 再通过压力处理和低温烧结制成光阳极。以 ITO-PET 和 FTO 玻璃为基底的电池效率分别为 5.8%和 7.3%。Dürr 指出, 两种电池效率的差别主要表现在短路电流上, 而 ITO-PET 基底在可见光区的低透光率是影响电池效率的主要因素。

Kim 等^[52]提出激光热释法来实现 TiO₂ 膜从刚性基底的剥离, 主要是利用脉冲激光作用使 TiO₂ 膜受热, 与玻璃基底间产生热弹力, 以此克服其与基板间的附着力, 从而完整剥离下来。该方法可以避免 Au 过渡层的使用。他们将剥离下来的氧化钛膜在 212 kg/cm² 压力作用转移到 ITO-PET 基底上, 构建的 DSSC 光电转换效率达到 5.68%, 首次弯曲后效率损失 20%, 随后弯曲 500 次也未观察到明显的效率降低, 显示了柔性电池优异的耐弯曲性。

Wang 等^[53]在 2012 年提出了一种新的剥离方法, 他们在玻璃基底上先后涂上大尺寸纳米线(big nanowires, bNWs)与小尺寸纳米线(small nanowires, sNWs), 巧妙地利用烧结过程中 bNWs 与玻璃基底的膨胀系数差使两者自动分离。分离后的薄膜以 sNWs 面向塑料基底, 通过一定压力使其与基底结合, 其过程如图 9(A)所示。图 9(B)中可以看到独立

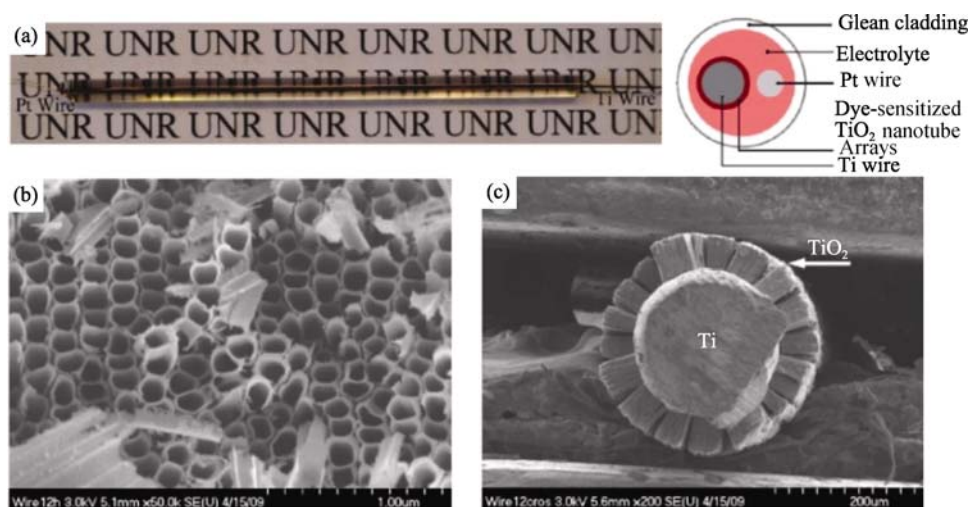


图8 DSPVWs的实体图、截面结构图(a)及FESEM照片(b,c)^[45]

Fig. 8 Digital photograph of a prototype DSPVW and its schematic cross section (a), top view (b) and cross-sectional (c) FESEM images of TiO₂ nanotube arrays grown around a Ti wire fabricated by anodization at 60 V for 12 h^[45]

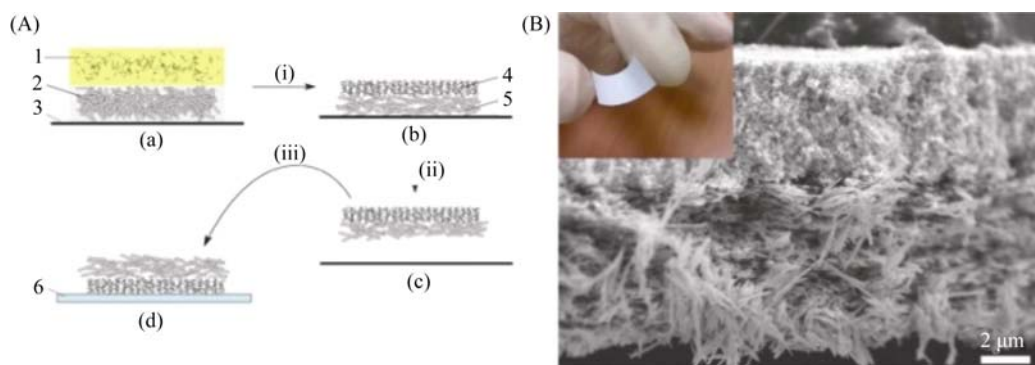


图 9 转移法制备过程示意图(A)和 TiO_2 纳米线薄膜 SEM 照片和数码照片(B)^[53]

Fig. 9 Illustration of the designed fabrication and transfer procedure using free-standing film method (A) and cross-sectional FESEM mage of a piece of free-standing flexible TiO_2 nanowire film (B) (inset figure), showing layered structure with small and big NWs on the top and bottom, respectively^[53]

的 TiO_2 纳米线薄膜的截面图, 上层与下层分别由 sNWs 和 bNWs 组成。转移后的薄膜中 sNWs 的大比表面积保证了高染料吸附量, bNWs 层的散射作用则提高了光利用率, 基于 ITO-PEN 基底上的 FDSSC 的光电转换效率达到 5.47%。

本课题组^[54-55]用阳极氧化法在钛箔上制备高度有序的 TiO_2 管阵列, 并提出了一种简单的去离子水浸泡方法从钛箔上完整剥离出自支撑的 TiO_2 阵列膜。然后利用氧化钛颗粒浆料的粘结作用将其转移至导电基底, 在低温下组装的前照式 DSSC 光电转换效率达到 3.68%, 比单独用氧化钛颗粒的 DSSC (1.70%) 提高了一倍多。

采用转移法获得的 FDSSC, 光阳极经过高温处理电子传输性能好, 同时也避免了背照式光照所带来的不利因素, 光电转换效率达到 5%~6%。然而目前的转移过程对于大面积电池的制备而言较为繁琐, 过程的简化会使得转移法受到更多的关注。

3.3 预烧构件法

预烧构件法是首先将 TiO_2 纳米微粒预烧结成颗粒间形成良好电子接触的亚微米球, 再以其为构件单元低温成膜获得 FDSSC 光阳极的方法。这种亚微米预烧结球不仅保持了纳米微粒大比表面积、高染料吸附量的优点, 还具有良好的颗粒间颈连以及较强的光散射能力, 因而组装的电池性能较好。Cha 等^[56]采用喷涂-干燥技术制备了 TiO_2 微球, 该微球粉体经 480℃ 预烧结后分散在乙醇与异丙醇钛溶液中制成浆料, 但由于低温成膜中微球之间的连接较弱, 因此电池效率仅有 2.06%。为了解决这一问题, Huang 等^[57]将预烧结亚微米 TiO_2 球经 TiCl_4 溶液处理并煅烧后, 在其表面包裹一层氧化钛纳米微粒, 通过低温成膜获得了效率达到 7.54% 的太阳能电池, 展现了该方法的优越性。

3.4 其他方法

聚合物塑料基底和金属基底是 FDSSC 中常见的两大类柔性基底, 寻找其他种类性能更优的柔性导电基底, 也是改善 FDSSC 性能的重要途径之一。纸张的耐热程度高于聚合物基底, 可在 250℃ 左右进行热处理。Fan 等^[58]在信封纸上以浸渍的方式沉积一层金属镍, 以此作为电池光阳极的基底, 使得 TiO_2 纳米薄膜的热处理温度相比于塑料基底提高了 100℃ 左右。结合半固态的离子液体电解质, 最终获得的电池效率为 2.9%。虽然电池的效率并不高, 但这一尝试为 FDSSC 基底材料的选择开辟了新的方向。

4 总结与展望

FDSSC 以其成本低廉、环境友好、适应卷对卷生产以及应用范围广泛等特点得到越来越多的关注。目前尽管 FDSSC 光阳极的制备技术取得了一定的进展, 但现有制备方法仍然存在各自明显不足: 如低温制备方法获得的光阳极电子传输性能较差、电子背反应复合严重; 高温烧结获得的金属箔片上的光阳极解决了电子传输这一问题, 但其“背照式”电池的模式使其电池效率的提高受到限制; 转移法虽然兼顾了上述两个问题, 但复杂的制备过程使其很难实现大面积电池的制备等等。

为进一步提升柔性染料敏化太阳能电池的光电转换效率及稳定性并拓展其应用, 在该领域还有以下几方面值得深入研究:

1) FDSSC 因其制备工艺及电极微结构的不同导致其在电子扩散系数、电子寿命、表面态种类及数量等诸多方面与常规 DSSC 相比存在显著特殊性, 但目前对该方面的研究明显不足, 加强相关基础理论方面的研究将对 FDSSC 的结构和性能优化起到

指导作用。

2) 基于“染料敏化太阳能电池光伏线”的 FDSSC 尽管发展历史较短,但其高温成膜、多角度接受光子等优点使其具有较大的性能提升空间,加之其可编织成流动太阳能电池等特点为其赋予了巨大的发展潜力。

3) 单独采用某一种方法很难实现 FDSSC 光电转换效率的显著提升,而将多种方法有机结合,如电泳沉积与加压后处理、原子层沉积等结合起来有望实现 FDSSC 性能的突破性进展。

FDSSC 的发展不仅是光阳极的结构及制备问题,其他如新型柔性导电基底(Ni 纸等)、PET 透光性提高、低温 ITO 导电性提高以及电解质(低腐蚀性)、对电极(透明性)等的发展均对 FDSSC 的性能有重要影响。除此以外,FDSSC 长期使用的稳定性也是需要重视的,它涉及到基底在长时间光照条件下的性质变化以及电池封装技术。

参考文献:

- [1] O'REGAN B, GRÄZTEL M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, **354** (24): 737–740.
- [2] YELLA A, LEE H W, TSAO H N, *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12% efficiency. *Science*, 2011, **334** (6056): 629–634.
- [3] MIYASAKA T. Toward printable sensitized mesoscopic solar cells: light-harvesting management with thin TiO₂ films. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**: 262–269.
- [4] HASHMI G, MIETTUNEN K, PELTOLA T, *et al.* Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. *Renewable Sustainable Energ. Rev.*, 2011, **15**(8): 3717–3732.
- [5] SÖDERGREN S, HAGFELDT A, OLSSON J, *et al.* Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(21): 5552–5556.
- [6] BISQUERT J. Physical electrochemistry of nanostructured devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**: 49–72.
- [7] NAKADE S, MATSUDA M, KAMBE S, *et al.* Dependence of TiO₂ nanoparticle preparation methods and annealing temperature on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 10004–10010.
- [8] LONGO C, NOGUEIRA A F, PAOLI M-A DE, *et al.* Solid-state and flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells: a study by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106** (23): 5925–5930.
- [9] ZHANG D S, YOSHIDA T, FURUTA K, *et al.* Hydrothermal preparation of porous nano-crystalline TiO₂ electrodes for flexible solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2004, **164**(1): 159–166.
- [10] LI Y L, LEE W, LEE D, *et al.* Pure anatase TiO₂ “nanoglue”: an inorganic binding agent to improve nanoparticle interconnections in the low-temperature sintering of dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(10): 103301–103303.
- [11] CHEN W, LIU Y Q, LUO J Q, *et al.* A bifunctional TiO₂ sol for convenient low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells. *Mater. Lett.*, 2012, **67**(1): 60–63.
- [12] LIU FENG-JUAN, SHAO JING-ZHEN, DONG WEI-WEI, *et al.* Optimization of photoelectrode for flexible dye-sensitized solar cell and preliminary study of tandem cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 527–531.
- [13] PARK N G, KIM K M, KANG M G, *et al.* Chemical sintering of nanoparticles: a methodology for low-temperature fabrication of dye-sensitized TiO₂ films. *Adv. Mater.*, 2005, **17**: 2349–2353.
- [14] PASQUIER A D, STEWART M, SPITLER T, *et al.* Aqueous coating of efficient flexible TiO₂ dye solar cell photoanodes. *Solar Energ. Mat. Solar C*, 2009, **93**(4): 528–535.
- [15] WEERASINGHE H C, SIRIMANNE P M, FRANKS G V, *et al.* Low temperature chemically sintered nano-crystalline TiO₂ electrodes for flexible dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2010, **213**(1): 30–36.
- [16] BENKSTEIN K D, KOPIDAKIS N, LAGEMAAT J, *et al.* Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 7759–7767.
- [17] OFIR A, DOR S, GRINIS L, *et al.* Porosity dependence of electron percolation in nanoporous TiO₂ layers. *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**: 064703–064711.
- [18] LINDSTRÖM H, HOLMBERG A, MAGNUSSON E, *et al.* A new method to make dye-sensitized nanocrystalline solar cells at room temperature. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2001, **145**: 107–112.
- [19] LINDSTRÖM H, HOLMBERG A, MAGNUSSON E, *et al.* A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates. *Nano Lett.*, 2001, **1**(2): 97–100.
- [20] YAMAGUCHI T, TOBE N, MATSUMOTO D, *et al.* Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO₂ photoelectrodes. *Chem. Commun.*, 2007(45): 4767–4769.
- [21] YAMAGUCHI T, TOBE N, MATSUMOTO D, *et al.* Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2010, **94** (5): 812–816.
- [22] GRINIS L, KOTLYAR S, RÜHLE S, *et al.* Conformal nano-sized inorganic coatings on mesoporous TiO₂ films for low-temperature dye-sensitized solar cell fabrication. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20** (2): 282–288.
- [23] TSUTOMU M, YUJIRO K, TAKUROU N, *et al.* Efficient nonsintering type dye-sensitized photocells based on electrophoretically deposited TiO₂ layers. *Chem. Lett.*, 2002(12): 1250–1251.
- [24] YUM J H, KIM S S, KIM D Y, *et al.* Electrophoretically deposited TiO₂ photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2005, **173**(1): 1–6.
- [25] CHIU W H, LEE K M, HSIEH W F. High efficiency flexible

- dye-sensitized solar cells by multiple electrophoretic depositions. *J. Power Sources*, 2011, **196**(7): 3683–3687.
- [26] 邵芳. 半导体氧化物电极的构建及其在薄膜太阳能电池中的应用. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2013.
- [27] SINGH A, ENGLISH N J, RYAN K M. Highly ordered nanorod assemblies extending over device scale areas and in controlled multilayers by electrophoretic deposition. *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**: 1608–1615.
- [28] SUN S R, GAO L, LIU Y Q. Enhanced dye-sensitized solar cell using graphene-TiO₂ photoanode prepared by heterogeneous coagulation. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(8): 083113–083115.
- [29] 孙盛睿. 低维碳材料增强染料/量子点敏化太阳能电池的构建及性能研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2010.
- [30] LEE K, HU C, CHEN H, *et al.* Incorporating carbon nanotube in a low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2008, **92**(12): 1628–1633.
- [31] ARAVIND K C, ASWANI Y, MORGAN S, *et al.* Low-temperature crystalline titanium dioxide by atomic layer deposition for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2013, **5**: 3487–3493.
- [32] LEE H, HWANG D, JO S M, *et al.* Low-temperature fabrication of TiO₂ electrodes for flexible dye-sensitized solar cells using an electrospray process. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2012, **4**(6): 3308–3315.
- [33] MURAKAMI T N, KIJITORI Y, KAWASHIMA N, *et al.* Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation. *J. Photochem. Photobiol A Chem.*, 2004, **164**(1/2/3): 187–191.
- [34] UCHIDA S, TOMIHA M, TAKIZAWA H, *et al.* Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2004, **164**(1/2/3): 93–96.
- [35] ZENG Q H, YU Y, WU L Z, *et al.* Low-temperature fabrication of flexible TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells. *Physica Status Solidi (a)*, 2010, **207**(9): 2201–2206.
- [36] KANG M G, PARK N G, RYU K S, *et al.* A 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells using stainless steel substrate. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2006, **90**(5): 574–581.
- [37] JONG H P, YONGSEOK J, HO-GYEONG Y, *et al.* Fabrication of an efficient dye-sensitized solar cell with stainless steel substrate. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(7): F145–F149.
- [38] ITO S, HA N L C, LISKA P, *et al.* High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode. *Chem. Commun.*, 2006(38): 4004–4006.
- [39] ZHENG Q, KANG H, YUN J, *et al.* Hierarchical construction of self-standing anodized titania nanotube arrays and nanoparticles for efficient and cost-effective front-illuminated dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2011, **5**(6): 5088–5093.
- [40] KIM J Y, NOH J H, ZHU K, *et al.* General strategy for fabricating transparent TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized photoelectrodes: illumination geometry and transport properties. *ACS Nano*, 2011, **5**(4): 2647–2656.
- [41] LIAO J Y, LEI B X, CHEN H Y, *et al.* Oriented hierarchical single crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays on Ti-foil substrate for efficient flexible dye-sensitized solar cells. *Energ. Environ. Sci.*, 2012, **5**: 5750–5757.
- [42] XIAO Y M, WU J H, YUE G T, *et al.* Preparation of a three-dimensional interpenetrating network of TiO₂ nanowires for large-area flexible dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 2012, **2**: 10550–10555.
- [43] CHEN Y H, HUANG K C, CHEN J G, *et al.* Titanium flexible photoanode consisting of an array of TiO₂ nanotubes filled with a nanocomposite of TiO₂ and graphite for dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2011, **56**(23): 7999–8004.
- [44] FAN X, CHU Z Z, WANG F Z, *et al.* Wire-shaped flexible dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(3): 592–595.
- [45] LIU Z Y, MISRA M. Dye-sensitized photovoltaic wires using highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 2196–2200.
- [46] FAN X, WANG F Z, CHU Z Z, *et al.* Conductive mesh based flexible dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(7): 073501–073503.
- [47] TRANCIK J E, BARTON S C, HONE J. Transparent and catalytic carbon nanotube films. *Nano Lett.*, 2008, **8**(4): 982–987.
- [48] ROY-MAYHEW J D, BOZYM D J, PUNCKT C, *et al.* Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, **4**(10): 6203–6211.
- [49] YUM J H, BARANOFF E, KESSLER F, *et al.* A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nature Commun.*, 2012, **3**: 631–638.
- [50] MIETTUNEN K, RUAN X L, SAUKKONEN T, *et al.* Stability of dye solar cells with photoelectrode on metal substrates. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(6): B814–B819.
- [51] DÜRR M, SCHMID A, OBERMAIER M, *et al.* Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers. *Nature Mater.*, 2005, **4**(8): 607–611.
- [52] KIM C, KIM S, LEE M. Flexible dye-sensitized solar cell fabricated on plastic substrate by laser-detachment and press method. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **270**: 462–466.
- [53] WANG L, XUE Z S, LIU X Z, *et al.* Transfer of asymmetric free-standing TiO₂ nanowire films for high efficiency flexible dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 2012, **2**(20): 7656–7659.
- [54] LUO J Q, GAO L, SUN J, *et al.* A bilayer structure of a titania nanoparticle/highly-ordered nanotube array for low-temperature dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 2012, **2**: 1884–1889.
- [55] 罗建强. 多维纳米结构氧化钛的制备及性能研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2010.
- [56] CHA S I, KOO B K, HWANG K H, *et al.* Spray-dried and pre-sintered TiO₂ micro-balls for sinter-free processing of dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(17): 6300–6304.
- [57] HUANG F, CHEN D, LI Q, *et al.* Construction of nanostructured electrodes on flexible substrates using pre-treated building blocks. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**: 123102–123105.
- [58] FAN K, PENG T Y, CHEN J N, *et al.* Low-cost, quasi-solid-state and TCO-free highly bendable dye-sensitized cells on paper substrate. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(31): 16121–16126.