

## 柔性染料敏化太阳电池光阳极的优化及叠层电池的初步研究

刘凤娟<sup>1</sup>, 邵景珍<sup>1,2</sup>, 董伟伟<sup>1,2</sup>, 邓赞红<sup>1,2</sup>, 王时茂<sup>1</sup>, 方晓东<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031; 2. 中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室, 合肥 230031)

**摘要:** 在前期对冷等静压制柔性染料敏化太阳电池(DSC)研究的基础上, 开展了浆料的优化及叠层 DSC 的研究。首先利用水热法处理由小颗粒 P25 调配的浆料, 发现处理后浆料的稳定性及 DSC 的效率得到了大幅提高。在 P25 浆料中加入不同比例 200 nm TiO<sub>2</sub> 大颗粒提高光散射, 当 P25 与 200 nm TiO<sub>2</sub> 比例为 4:1 时, DSC 获得最高光电转换效率 3.11%。在此基础上, 尝试用 N719 和 N749 双层染料敏化, 发现双层染料敏化后电池的效率介于 N719 和 N749 单独敏化的电池效率, 这可能是由于光阳极变厚不利于电子传输以及染料相互接触影响染料纯度, 光阳极厚度及电池结构有待于进一步优化。

**关键词:** 柔性染料敏化太阳电池; 冷等静压; 水热; 浆料优化; 叠层

中图分类号: TM914 文献标识码: A

## Optimization of Photoelectrode for Flexible Dye-sensitized Solar Cell and Preliminary Study of Tandem Cell

LIU Feng-Juan<sup>1</sup>, SHAO Jing-Zhen<sup>1,2</sup>, DONG Wei-Wei<sup>1,2</sup>, DENG Zan-Hong<sup>1,2</sup>,  
WANG Shi-Mao<sup>1</sup>, FANG Xiao-Dong<sup>1,2</sup>

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2 Key Lab of New Thin Film Solar Cells, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Based on the preparation of flexible dye-sensitized solar cells (DSC) by cold isostatic pressing method, optimization of the paste and tandem DSC were investigated. The results presented that hydrothermal treatment of P25 paste could improve the stability of the paste and the efficiency of DSC obviously. Proper amount of 200 nm TiO<sub>2</sub> particles was added to the P25 paste to enhance light scattering of photoelectrode. The highest conversion efficiency of 3.11% was obtained at the 4:1 ratio of P25 to 200 nm TiO<sub>2</sub>. Subsequently, N719 and N749 double-layer tandem DSC were studied. The results show that the efficiency of the double-layer tandem DSC is higher than that of N749 totally sensitized DSC but lower than that of N719 totally sensitized DSC. This may be caused by that thicker photoelectrode hampers the electronic transmission and dyes contact impacts the purity of dyes. The thickness of photoelectrode and cell structure need to be optimized.

**Key words:** flexible DSC; cold isostatic pressing; hydrothermal; paste optimization; tandem

1991 年, Grätzel 等<sup>[1]</sup>发明了一种以染料敏化纳米多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜做光阳极的光伏电池, 即染料敏化

收稿日期: 2012-06-18; 收到修改稿日期: 2012-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(51172237); 国家重点基础研究发展计划(2011CBA00700); 国家高技术研究发展计划(2011AA050527)

National Natural Science Foundation of China (51172237); 973 Program (2011CBA00700); 863 Program (2011AA050527)

作者简介: 刘凤娟(1986-), 女, 博士研究生. E-mail: lfjuan\_2006@126.com

通讯作者: 方晓东, 研究员. E-mail: xdfang@aiofm.ac.cn

太阳电池(dye-sensitized solar cell, DSC)。目前,小面积的 DSC 在实验室的光电转换效率已经超过 12%<sup>[2]</sup>。染料敏化太阳电池效率高、制备工艺简单、成本低,是未来光伏发电中最具潜力的发展方向之一<sup>[3]</sup>。传统的 DSC 以掺杂氟的 SnO<sub>2</sub>(fluorine-doped tin oxide, FTO)透明导电玻璃作为导电基底,存在价格高、易碎、携带不便等问题。以轻质的高分子膜或金属箔为基底的柔性 DSC 不仅质量轻、体积小、成本低,而且可弯曲变形,适于工业卷轴式连续制造工艺,大大拓宽了 DSC 的应用范围<sup>[4]</sup>,因此受到人们的广泛关注。

传统玻璃基底 DSC 采用高温(约 450℃)烧结法对光阳极进行处理,以除去浆料制备过程中的有机物,并加强 TiO<sub>2</sub>颗粒之间以及 TiO<sub>2</sub>颗粒和基底之间的连接<sup>[5]</sup>。高分子膜熔点低(小于 200℃)不能承受高温烧结, TiO<sub>2</sub>颗粒之间以及 TiO<sub>2</sub>颗粒和基底之间连接差,不利于电子传输,严重影响电池的光电转换效率,因此如何在柔性衬底上制备光阳极及如何解决纳米多孔 TiO<sub>2</sub>薄膜在柔性衬底上附着力差的问题,成为研究柔性 DSC 的关键。目前已经报道的低温制备 TiO<sub>2</sub>光阳极薄膜的方法有:低温烧结法<sup>[6]</sup>、电泳沉积法<sup>[7]</sup>、化学气相沉积法<sup>[8]</sup>、微波照射法<sup>[9-10]</sup>、机械加压法<sup>[11]</sup>、紫外照射法<sup>[12]</sup>和冷等静压法<sup>[13-15]</sup>等。

冷等静压法在常温下进行,用液体介质传递超高压, TiO<sub>2</sub>薄膜所受压力处处相等,有利于获得均一致密的光阳极。Hasitha 等<sup>[15]</sup>研究表明未经压力处理的柔性 DSC 效率为 4.05%,通过冷等静压处理效率提高到 6.30%。本课题组<sup>[16]</sup>研究报道了不同冷等静压压力(50~300 MPa)对柔性 DSC 效率的影响,发现施加 300 MPa 压力时光阳极的 TiO<sub>2</sub>颗粒之间以及 TiO<sub>2</sub>颗粒和基底之间连接最好,电池性能最佳,效率为 2.06%,与未经冷等静压得到的效率 0.4%相比,提高了 1.66%。可见,冷等静压处理是制备柔性 DSC 光阳极的一种有效方法。

在前期研究基础上,本工作对 TiO<sub>2</sub>浆料进行优化,并对叠层 DSC 进行了初步尝试。

## 1 实验

### 1.1 柔性导电基底的清洗

将柔性导电基底 ITO/PET(indium-tin oxide/polyethylene terephthalate, 厚度 0.175 mm, 方块电阻 20 Ω/□, 透光率 78%)先用清洁剂清洗,再用去离子水超声 20 min,无水乙醇超声 20 min,最后

吹干备用。

### 1.2 TiO<sub>2</sub>光阳极的制备

分别取一定量的 P25(商用 TiO<sub>2</sub>颗粒, φ 21 nm, 德国 Degussa 公司)和 TiO<sub>2</sub>颗粒(φ 200 nm, 德国 Degussa 公司)在箱式电阻炉中 450℃预烧 30 min,除去颗粒制备过程中产生的污染物,得到预烧的 TiO<sub>2</sub>颗粒<sup>[17]</sup>。将预烧过的 P25、去离子水、无水乙醇按摩尔比 1:2:8 混合,室温下在磁力搅拌器上搅拌 12 h,使其混合均匀,得到浆料 I。将浆料 I 转移到高压釜中,185℃水热处理 12 h<sup>[18]</sup>,待其自然冷却得到浆料 II。按照制备浆料 I 的方法,保持 TiO<sub>2</sub>、去离子水、无水乙醇的摩尔比 1:2:8 不变,以一定量的 200 nm TiO<sub>2</sub>颗粒代替 P25,制备 P25 与 200 nm TiO<sub>2</sub>颗粒的摩尔比分别为 6:1、5:1、4:1、3:1、2:1 的浆料。

采用刮涂法<sup>[19]</sup>制备 TiO<sub>2</sub>光阳极,把 Scotch 隐形胶带(3M 公司,厚度约 50 μm)粘在洗净的 ITO/PET 柔性导电薄膜四周,露出 5 mm×5 mm 面积的空隙,用玻璃棒将不同的 TiO<sub>2</sub>浆料分别均匀刮涂在 ITO/PET 基底上,在空气中自然晾干,最后揭下 3M 胶带,即获得由各浆料制备的 TiO<sub>2</sub>光阳极。采用冷等静压法对光阳极进行处理,压力为 300 MPa。TiO<sub>2</sub>薄膜厚度约为 5 μm。

### 1.3 电池的组装

实验所用 N719 染料(联吡啶钌配合物),以叔丁醇/乙腈(体积比 1:1)为溶剂,浓度为 0.3 mmol/L; N749 染料以无水乙醇为溶剂,浓度为 0.2 mmol/L。

室温下,将制备好的 TiO<sub>2</sub>光阳极浸泡在染料中 24 h,取出后用乙醇冲洗,用氮气吹干。用脉冲激光沉积法镀 Pt 的 ITO/PET 做对电极,在适当位置处打一个小孔。在光阳极和对电极之间加入密封膜(Surlyn, Dupont, 30 μm 厚),在热压机下封装,利用毛细管作用,将电解质(四丁基碘化铵 0.6 mol/L, 碘 0.1 mol/L, 碘化锂 0.1 mol/L, 4-特丁基吡啶 0.5 mol/L, 溶剂为无水乙腈)从小孔填充到染料敏化的 TiO<sub>2</sub>光阳极和 Pt 对电极之间的空隙中,最后在小孔处涂上紫外固化胶,在阳光下使其固化,封住小孔。这样就获得有效面积 0.25 cm<sup>2</sup> 柔性染料敏化太阳电池。

对于双层染料敏化的叠层 DSC,刮涂过一层 TiO<sub>2</sub>薄膜的光阳极先进行冷等静压 300 MPa 处理,然后浸泡 N719 染料 24 h,取出用乙醇清洗氮气吹干后,再用刮涂法涂上一层 TiO<sub>2</sub>薄膜,同样进行冷等静压 300 MPa 处理,接着浸泡 N749 染料 24 h,取出用乙醇清洗氮气吹干,后续组装过程与用一种染料敏化的电池相同。

## 1.4 性能测试

TiO<sub>2</sub> 颗粒的组成及晶相由 X 射线衍射 (XRD)(Philips  $\chi'$ pert, NLD)表征。用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, FEI Sirion-200, 美国)观察多孔 TiO<sub>2</sub> 光阳极的表面形貌。电池  $I$ - $V$  特性由电池测试标准光源 (Oriel Sol3A, AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>, Newport, 美国)及数字电源表 (Keithley2420, 美国)组成的测试系统完成。IPCE 在光谱范围为 200~800 nm 的 300 W 氙灯光源下测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水热处理 TiO<sub>2</sub> 浆料对电池性能的影响

由浆料 I 和浆料 II 组装的 DSC 的光电性能如表 1 所示。经水热处理, 短路电流密度由 4.16 mA/cm<sup>2</sup> 提高到 7.26 mA/cm<sup>2</sup>, 相应的, 电池光电转换效率由 1.64% 提高到 2.84%。可见, 水热处理 TiO<sub>2</sub> 浆料能有效提高 DSC 的光电性能。浆料 I 在试剂瓶中静置两天左右就会有明显的沉淀, 浆料 II 在试剂瓶中静置 1 个月以上仍然均匀, 说明经水热处理提高了纳米 TiO<sub>2</sub> 的分散性, 形成了稳定的胶体。以下的浆料优化实验都对浆料进行水热处理。

### 2.2 浆料的优化

对实验所用 P25 和 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒进行 XRD 表征, 如图 1 所示, 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒是锐钛矿相, P25 中除锐钛矿相以外, 还出现金红石相 (110)、(101)、(111)、(220) 晶面的特征衍射峰, 说明 P25 由锐钛矿和金红石两相的颗粒组成。在浆料中, 小颗粒起连接作用, 大颗粒具有散射作用, 可以增加光在电池中的传播路程, 使太阳能得到更充分的利用。但大颗粒的增加会影响浆料的均匀性和颗粒之间的连接, 同时由于比表面积减小降低染料吸附量, 所以并不是越多越好。因此研究了 P25 和 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒摩尔比为 6:1、5:1、4:1、3:1、2:1 的浆料制备的 DSC 的光电性能。开路电压  $V_{oc}$ 、短路电流  $J_{sc}$ 、填充因子  $FF$  及光电转换效率  $\eta$  随 P25 与 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒的摩尔比的变化情况如图 2 所示。从图 2 可以看出, 改变 P25 和 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒的摩尔比对

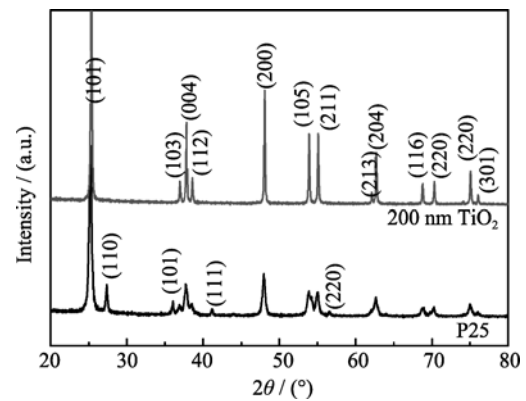


图 1 P25 和 200nmTiO<sub>2</sub> 颗粒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of P25 and 200 nm TiO<sub>2</sub> particles

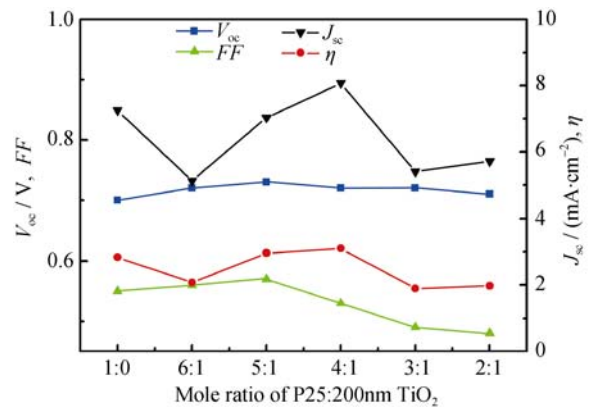


图 2 不同浆料制备电池的光电性能变化情况

Fig. 2 Changes of photovoltaic performance of DSC based on different pastes

柔性 DSC 开路电压  $V_{oc}$  影响不大。因为开路电压取决于 TiO<sub>2</sub> 的费米能级与电解质的氧化还原电势之差, 改变 TiO<sub>2</sub> 不同颗粒的比例对此无影响。

P25 与 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒的摩尔比为 6:1 的浆料与 1:0 的浆料相比, 短路电流  $J_{sc}$  和效率  $\eta$  明显降低, 这可能是由于大颗粒较少, 散射作用还不明显, 但是大颗粒的加入影响了浆料的均匀性和颗粒之间的连接。图 3 给出了 1:0 的浆料和 6:1 的浆料制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜经冷等静压 300 MPa 处理后的 SEM 图证实了这一推断, 与 1:0 的浆料相比, 6:1 的浆料制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜经冷等静压 300 MPa 后仍有较为明显的孔洞和颗粒团簇。

随着 200 nm TiO<sub>2</sub> 大颗粒比例的增加, 大颗粒的散射作用开始显现, 电流密度  $J_{sc}$  逐渐增大, 电池效率逐渐提高。P25 与 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒的摩尔比 4:1 的浆料制备的光阳级组装成的电池具有最佳的光伏性能 ( $V_{oc}=0.72$  V,  $J_{sc}=8.08$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=0.53$ ,  $\eta=3.11\%$ )。当 TiO<sub>2</sub> 大颗粒比例再增加, 浆料的均匀性和颗粒之间的连接都严重变差, 影响电子的传输, 同时 TiO<sub>2</sub> 薄膜比表面积减少使染料吸附量下降,

表 1 水热处理 TiO<sub>2</sub> 浆料对电池性能的影响

Table 1 Photovoltaic performance of cells made from TiO<sub>2</sub> paste without hydrothermal treatment (Paste I) and with hydrothermal treatment (Paste II)

Paste	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$FF$	$\eta/\%$
Paste I	0.68	4.16	0.57	1.64
Paste II	0.70	7.26	0.55	2.84

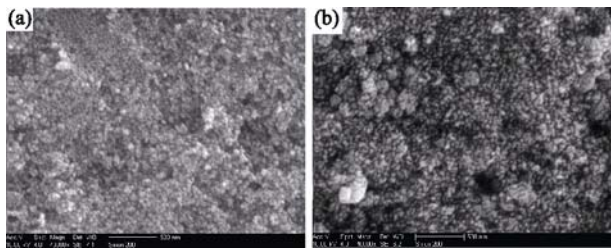


图 3 (a) 1:0 和(b) 6:1 浆料制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜经冷等静压 300 MPa 后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of  $\text{TiO}_2$  film after 300 MPa cold isostatic pressing of (a) 1:0 and (b) 6:1 pastes

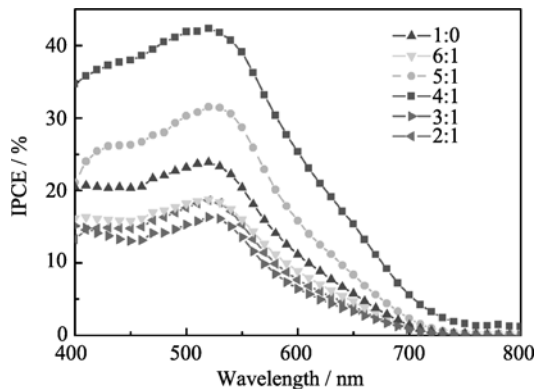


图 4 不同浆料制备电池的 IPCE 图谱

Fig. 4 IPCE spectra of DSC based on different pastes

$\text{TiO}_2$  大颗粒散射作用引起的电池性能的提高已经抵消, 电池的整体性能下降。

各浆料制备的柔性 DSC 在不同波长的单色光照射下光子-电子转换效率(IPCE)测试结果见图 4, 同样可以看出, P25 与 200 nm  $\text{TiO}_2$  大颗粒的摩尔比 4:1 的浆料制备的光阳极组装成的电池的 IPCE 值最高, 其他浆料对应的电池 IPCE 变化规律也与电流密度  $J_{sc}$  和效率的变化规律一致, 说明在该系列浆料中 P25 与 200 nm  $\text{TiO}_2$  颗粒的摩尔比 4:1 是最优化浆料。

## 2.2 叠层的研究

对于最优化浆料, 用 N719、N749 两种染料进行叠层的尝试。N719 的光谱响应范围主要在蓝光和绿光区, 最大吸收在 533 nm 处; N749 的光谱响应范围能到 900 nm, 最大吸收在 615 nm 处, 比 N719 红移 82 nm, 二者具有一定的互补性, 理论上讲两种染料的叠层能够拓宽单一染料的光谱的利用范围, 更有效地将光能转化成电能。

图 5 是双层染料敏化的叠层 DSC 的结构示意图。太阳光入射, 先经过 N719 敏化的  $\text{TiO}_2$  薄膜被吸收利用, 未被利用的长波继续传播经过 N749 敏化的  $\text{TiO}_2$  薄膜被吸收利用。N719 单独敏化、N749

单独敏化、N719 和 N749 双层染料敏化的电池分别记为电池 1、电池 2、电池 3, 其  $I-V$  曲线如图 6, 光电性能具体参数见表 2。电池 3 的开路电压  $V_{oc}$  低于电池 1, 与电池 2 较为接近, 这是因为双层染料敏化相当于并联结构, 电池 3 的开路电压  $V_{oc}$  由电池 1 和电池 2 中较低的开路电压决定。电池 3 的短路电流密度  $J_{sc}$  高于电池 2 但低于电池 1, 效率  $\eta$  也处于二者之间, 未能达到提高效率的目的。这可能是由以下原因引起的: 双层染料敏化的电池有两层  $\text{TiO}_2$  薄膜, 光阳极变厚, 在第一层  $\text{TiO}_2$  薄膜中产生的光生电子要经过第二层  $\text{TiO}_2$  薄膜才能达到对电极, 扩散传输距离的增大使电子传输过程中的复合几率增大, 暗电流增大, 不利于电流效率的提高<sup>[20]</sup>; 浸泡第二

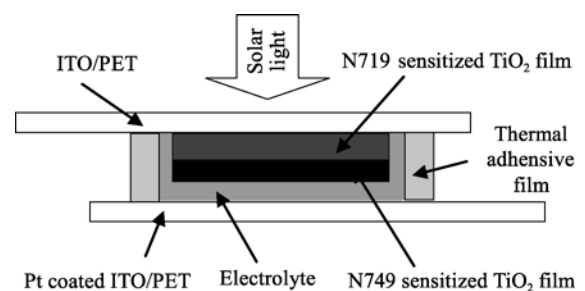


图 5 双层染料敏化的叠层 DSC 结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of DSC with dye-bilayer structure

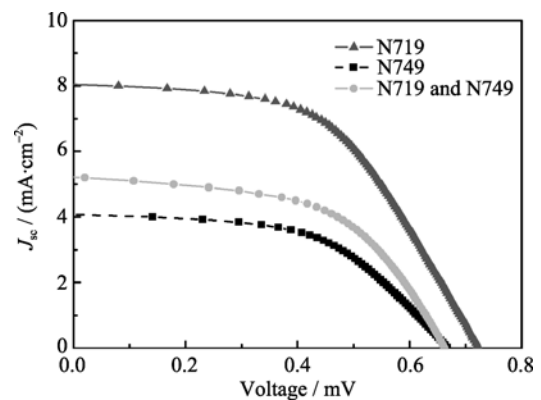


图 6 N719、N749、N719 和 N749 双层染料敏化电池的  $I-V$  曲线

Fig. 6  $I-V$  curve of cells sensitized by N719, N749, N719 and N749

表 2 N719、N749、N719 和 N749 双层染料敏化电池的光电性能参数

Dye	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$FF$	$\eta/\%$
N719	0.72	8.08	0.53	3.11
N749	0.67	4.08	0.53	1.46
N719+N749	0.66	5.20	0.54	1.89

层染料 N749 时, 两层染料互相接触, 影响了 N719 的纯度, 而研究表明纯化后的 N719 做敏化剂的电池才能有好的光电性能<sup>[21]</sup>。具体哪个原因是决定因素有待进一步实验验证, 后续研究可以尝试优化光阳极厚度或两种染料不相互接触的结构制备叠层 DSC。

### 3 结论

冷等静压法处理光阳极是制备柔性染料敏化太阳能电池的有效方法, 实验采用 300 MPa 压力, 用 TiO<sub>2</sub>、去离子水、无水乙醇按摩尔比 1:2:8 调配出适于刮涂法制备光阳极的浆料, 发现 185℃ 水热处理 12 h 有利于形成均匀稳定的浆料, 相比未经水热处理的浆料, 电池效率明显提高。在此基础上, 通过改变 P25 与 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒的比例对 TiO<sub>2</sub> 浆料进行了优化, 发现当 P25 与 200 nm TiO<sub>2</sub> 颗粒的摩尔比为 4:1 时是最优化浆料, 该浆料制备的光阳极组装成的电池具有最佳光电转化效率  $\eta=3.11\%$ 。

叠层尝试发现, 用 N719 和 N749 双层染料敏化的电池效率介于两种染料单独敏化的电池效率之间, 未起到提高效率的作用。

### 参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel 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 A, Lee H, Grätzel M, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 2011, **334(6056)**: 629–634.
- [3] ZHAO Xiao-Chong, YANG Pan, LIN Hong, et al. Optimization of fabrication parameters of flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, **38(1)**: 25–28.
- [4] YANG Li, XIN Gang, MA Ting-Li, et al. Flexible dye-sensitized solar cells. *Progress in Chemistry*, 2009, **21(10)**: 2242–2249.
- [5] Ito S, Murakami T, Liska P, 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.
- [6] Park N G, Kim K M, Kang M G, et al. Chemical sintering of nanoparticles: a methodology for low-temperature fabrication of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> films. *Adv. Mater.*, 2005, **17(19)**: 2349–2353.
- [7] Ikegami M, Suzuki J, Mayasaka T, et al. Improvement in durability of flexible plastic dye-sensitized solar cell modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, **93(6/7)**: 836–839.
- [8] MA Ting-Li. Progress in a new type of plastic organic solar cell. *Progress in Chemistry*, 2006, **18(2/3)**: 176–181.
- [9] Hart J N, Menzies D, Cheng Y B, et al. A comparison of microwave and conventional heat treatments of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, **91(1)**: 6–16.
- [10] Uchida S, Tomiha M, Zakizawa H, et al. Flexible dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **164(1/2/3)**: 93–96.
- [11] Zhang D S, Yoshida T, Minoura H. Hydrothermal preparation of porous nano-crystalline TiO<sub>2</sub> electrodes for flexible solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **164(1/2/3)**: 159–166.
- [12] Longo C, Freitas J, De PaoLi M A, et al. Performance and stability of TiO<sub>2</sub>/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2003, **159(1)**: 33–39.
- [13] Yamaguchi Takeshi, Tobe Nobuyuki, Matsumoto Daisuke, et al. Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94(5)**: 812–816.
- [14] Yamaguchi Takeshi, Tobe Nobuyuki, Matsumoto Daisuke, et al. Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. *Chem. Commun.*, 2007(**45**): 4767–4769.
- [15] Weerasinghe H C, Sirimanne P M, Simon G P, et al. Cold isostatic pressing technique for producing highly efficient flexible dye-sensitized solar cells on plastic substrates. *Progress in Photovoltaics*, 2011, **20(3)**: 321–332.
- [16] Shao J Z, Liu F J, Dong W W, et al. Low temperature preparation of TiO<sub>2</sub> films by cold isostatic pressing for flexible dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*, 2012, **68**: 493–496.
- [17] Zhang D S, Downing J A, Knorr F J, et al. Room-temperature preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films and the influence of surface properties on dye-sensitized solar energy conversion. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(43)**: 21890–21898.
- [18] Xiao Y M, Wu J H, Li Q H, et al. Preparation of photoanode and its application to flexible dye-sensitized solar cells. *Chinese Sci. Bull.*, 2009, **54(16)**: 2425–2430.
- [19] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. Conversion of light to electricity by cis-x2bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (x=Cl, Br, I, CN, and SCN) on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115(14)**: 6382–6390.
- [20] HUANG Yi-Min, LIU Zhi-Yong, WANG Xiao-Qi, et al. Tandem dye-sensitized solar cell based on metal mesh. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(7)**: 774–778.
- [21] 孔凡太, 戴松元, 王孔嘉. 多吡啶染料优化设计及其在染料敏化太阳能电池中的应用. 合肥: 安徽节能减排博士科技论坛, 2007: 604–608.