

低温制备高效透明铂对电极及其在柔性染料敏化太阳能电池中的应用

肖尧明, 吴季怀*, 程存喜, 陈媛, 岳根田, 林建明, 黄妙良, 范乐庆, 兰章

环境友好功能材料教育部工程研究中心, 华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362021

* 联系人, E-mail: jhwu@hqu.edu.cn

2011-12-07 收稿, 2012-02-06 接受

国家高技术研究发展计划(2009AA03Z217)和国家自然科学基金(90922028, 51002053)资助

摘要 采用真空热分解法在柔性 ITO/PEN 衬底上 120 制备高效透明柔性铂对电极, 获得的铂对电极在柔性染料敏化太阳能电池中显示出较好的化学稳定性、良好的透光性及对 I_3^-/I^- 有较高的催化性能. 与染料敏化的 TiO_2/Ti 光阳组装的柔性染料敏化太阳能电池在 100 mW cm^{-2} 模拟太阳光照下, 光电转换效率达到 5.14%. 相较于其他制备铂对电极的方法, 真空热分解法适用于低温在柔性聚合物衬底上制备铂对电极.

关键词

铂对电极
真空热分解法
循环伏安法
柔性染料敏化太阳能电池

自 1991 年 O'Regan 和 Grätzel 发明染料敏化太阳能电池(DSSC)以来, 因为其成本低、制作工艺简易等优点, 受到了广泛的关注和研究, 经过多年的发展, 其光电转化效率已高达 12%^[1,2]. 一般来说, DSSC 包括染料敏化的多孔纳米晶 TiO_2 薄膜光阳极、电解质和铂对电极. 其中, 染料敏化的多孔纳米晶 TiO_2 薄膜光阳极的衬底大多数是导电玻璃, 为了克服玻璃衬底质量重、易破碎等缺点, 研究和开发柔性衬底(如金属箔片和聚合物等)的太阳能电池是非常必要的. 柔性染料敏化太阳能电池具有可弯曲、重量轻、挠性好、抗冲击、成本低、可进行各种形状或表面设计等优点, 可采用成卷连续生产、快速涂布等技术, 便于大面积生产, 降低生产成本, 具有更强的竞争力, 成为近年 DSSC 研究的新热点^[3-7]. 铂对电极的作用是将外电路电子转移给电解质中的 I_3^-/I^- 氧化还原电对, 并对其产生催化作用^[8-10]. 因此, 研究和制备具有较好的化学稳定性和较高的催化性能的铂对电极是非常重要的. 到目前为此, 在柔性衬底上制备铂对电极的方法主要有溅射法、电化学沉积法和化学还原

法. Ikegami 等人^[11]采用真空溅射法在 ITO-PEN 衬底上制备一层 Pt/Ti, 制备的柔性电池光电转换效率达到 4.31%; Grätzel^[12]将 Pt 电沉积在 ITO-PEN 衬底上组装的电池光电转换效率达到 7.2%; Kang 等人^[13], Park 等人^[14]和 Chen 等人^[15]采用化学还原法制备铂对电极, 他们将 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 异丙醇溶液涂在导电塑料衬底上, 并用 $NaBH_4$ 还原 Pt^{4+} , 获得了较好的效果. Sun 等人^[16]采用乙烯乙二醇还原 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 于 180 制备了铂对电极.

热分解 H_2PtCl_6 的异丙醇溶液是一种广泛用于制备高效铂对电极的方法, 因为该法制备的铂对电极稳定, 并对氧化还原电对 I_3^-/I^- 具有较高的电子转移能力和催化性能. 但是这种方法制备铂对电极需要 400 的高温处理, 因而导致在塑料衬底上制备时无法适用^[17]. 考虑到铂的优越性, 本文采用真空热分解法低温在 ITO-PEN 衬底上制备高效铂对电极, 获得了具有较好透光率的铂对电极, 与 TiO_2/Ti 光阳组装的柔性染料敏化太阳能电池在 100 mW cm^{-2} 模拟太阳光照下, 光电转换效率达到 5.14%.

1 材料与方 法

1.1 实验原料

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙醇、异丙醇、正丁醇、碘、碘化锂、高氯酸锂、四丁基碘化铵、4-特丁基吡啶(TBP)、无水乙腈、钛酸四正丁酯、四氯化钛、草酸、硝酸, 聚乙二醇 20000、曲拉通 X-100(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司); 敏化染料 N719(cis-di(thiocyanato)-N, N'-bis(2,2'-bipyridyl-4-carboxylic acid-4-tetrabutylammonium carboxylate) ruthenium (II), SOLARONIX SA). 以上试剂均没有进行前处理.

1.2 柔性铂对电极的制备

ITO/PEN 柔性导电基底($12 \Omega \text{ cm}^{-2}$, 购买于日本横滨 PECCELL 科技股份有限公司)的清洗应避免与强酸或者强碱接触^[18], 本实验将新购的柔性基底剪裁后浸泡在 50%的乙醇溶液中, 24 h 后取出, 在无水乙醇中反复荡洗数次, 最后保存在无水乙醇中备用, 使用前吹干即可.

本文按下列步骤制备铂对电极^[17], 将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在异丙醇和正丁醇的混合溶液中, 异丙醇和正丁醇体积比为 1:1, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在混合溶液中的质量分数分别为 0, 0.25%, 0.50%和 0.75%, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液在室温下搅拌 6 h. 将 ITO/PEN 柔性导电基底四周用胶带围成 $1.0 \text{ cm} \times 0.60 \text{ cm}$ 的区域, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液分散在透明 ITO/PEN 柔性导电基底上, 室温晾干后, 将其置于真空干燥箱(购于中国苏州江东精密仪器有限公司)中, 不同温度加热一定时间, 获得柔性铂对电极.

1.3 柔性钛基二氧化钛纳晶薄膜电极的制备

将钛箔(厚 0.03 mm, 购于中国宝鸡蕴杰金属制品有限公司)先用去垢剂清洗, 之后用去离子水冲洗, 然后浸在饱和草酸溶液中, 10 min 后取出, 用去离子水冲洗数次, 保存在无水乙醇中备用, 使用前吹干即可.

按下列步骤制备二氧化钛浆体, 取 10 mL 钛酸四正丁酯加入到 150 mL 去离子水中, 搅拌 0.5 h 后, 获得的白色沉淀抽滤冲洗 3 次. 然后将抽滤物加入到 120 mL, 0.1 mol L^{-1} 的硝酸溶液中, 80 °C 密闭搅拌直至蓝色溶液. 将蓝色溶液倒入高压反应釜(填充度小于 80%)中, 200 °C 水热 12 h, 生成的白色浆体加热浓

缩至原体积的四分之一后, 加入质量分数为 10%的聚乙二醇 20000 和几滴曲拉通乳化剂, 80 °C 搅拌浓缩至适当浓度形成二氧化钛浆体.

将洗净的钛箔柔性基底四边用透明胶带覆盖, 通过控制胶带的厚度来控制膜的厚度^[19-21], 中间留出约 $0.80 \text{ cm} \times 0.40 \text{ cm}$ 空隙, 将二氧化钛浆体用玻璃片均匀地平铺在空隙中, 室温晾干后, 二氧化钛薄膜在马弗炉(上海实验电炉厂)中, 450 °C 烧结 0.5 h. 冷却至 80 °C 后, 将二氧化钛薄膜浸入 0.05 mol L^{-1} 四氯化钛溶液中, 6 h 后取出, 用去离子水冲洗几次. 然后 400 °C 烧结 20 min, 冷却至 80 °C 后, 浸入至 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ N719 染料溶液中 24 h, 使染料充分地吸附在 TiO_2 上, 取出后用乙醇浸泡 3~5 h, 洗去吸附在表面的染料, 在暗处自然晾干, 即得到柔性钛基染料敏化 TiO_2 纳晶薄膜电极.

1.4 柔性 DSSC 的组装

图 1 是柔性 DSSC 结构示意图. 用夹子将柔性钛基染料敏化 TiO_2 纳晶薄膜光阳极和柔性铂对电极固定, 在其间隙中滴入电解质, 其电解质配方: 四丁基碘化铵 0.60 mol L^{-1} , 碘 0.10 mol L^{-1} , 碘化锂 0.10 mol L^{-1} , 4-特丁基吡啶 0.50 mol L^{-1} , 溶剂为乙腈, 封装后得到柔性染料敏化太阳能电池.

1.5 表征与分析

采用 S-4800N(日本日立公司)型扫描电子显微镜(SEM)观察柔性铂对电极的表面形貌, 并用 X 射线能谱分析其元素组成; 用电化学分析仪/工作站 CHI660C(上海辰华仪器有限公司)中循环伏安法三电极体系测量柔性铂对电极的性能, 柔性铂对电极为工作电极, 铂片为对电极, 银/氯化银为参比电极, 电

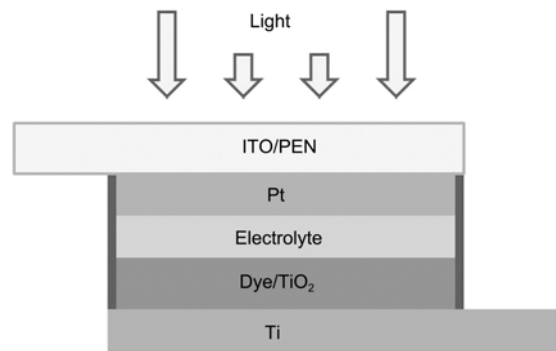


图 1 柔性 DSSC 结构示意图

解液为碘化锂 10 mmol L⁻¹、碘 1.0 mmol L⁻¹和高氯酸锂 0.10 mol L⁻¹的乙腈溶液,扫描条件为 20~200 mV s⁻¹.

1.6 电池的光电性能测定

采用 500 W 氙灯(XQ-500 W, 购于上海电光器件有限公司)作为太阳光模拟器,其入射光强 P_{in} 为 100 mW cm⁻². 在室温下用电化学分析仪/工作站 CHI660C 进行测量,测出伏安曲线(V-J),记录其短路电流密度 J_{sc} 和开路电压 V_{oc} ,并应用公式计算其填充因子 FF 和光电转换效率 η ^[22]. 其中

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}, \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, J_{max} 和 V_{max} 分别是最大输出功率时的电流密度和电压.

2 结果与讨论

2.1 柔性铂对电极的形貌和组成成分

图 2(a)和(b)是柔性铂对电极不同倍数的 SEM 图. 从图中可见, 粒径大小 100~200 nm 的铂颗粒分布在透明 ITO-PEN 衬底上, 颗粒之间有大量的空隙, 因而该对电极具有较好的透光率(透光率见表 1). 另一方面, H₂PtCl₆ 在 120 真空环境下, 发生下列 3 个可逆反应, H₂PtCl₆·6H₂O ↔ PtCl₄+2HCl+6H₂O; PtCl₄ ↔ PtCl₂+Cl₂; PtCl₂ ↔ Pt+Cl₂, 这 3 个反应均有气体产物生成, 真空环境有利于这 3 个可逆反应向正反应方向进行. 根据图 2(c), EDS 能谱中显示铂对电极

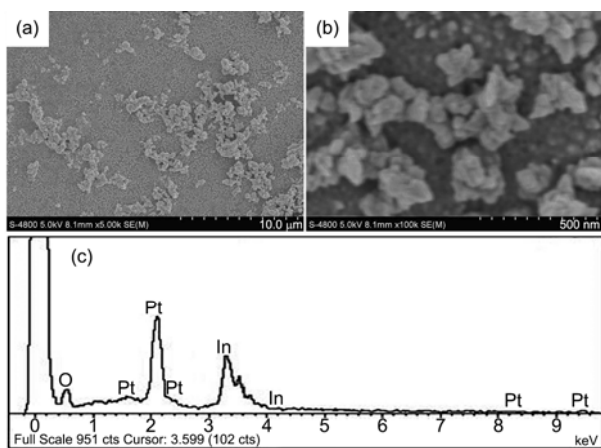


图 2 柔性铂对电极的 SEM 图(a), (b)和 EDS 图(c)

表 1 H₂PtCl₆·6H₂O 量对柔性铂对电极性能的影响

H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O 含量(%)	透光率 ^{a)} (%)	短路电流密度 (mA cm ⁻²)	开路电压 (V)	填充因子	效率 (%)
0	88	0.09	0.654	0.131	0.08
0.25	87	9.09	0.735	0.559	3.73
0.50	83	10.27	0.741	0.675	5.14
0.75	72	8.16	0.746	0.668	4.07

a) 采用辐照计(FZ-A, 北京师范大学光电仪器厂)测量透光率

中含有 Pt, In 和 O, 其中, In 和 O 主要来自柔性透明 ITO-PEN 导电衬底. 该能谱图说明了 H₂PtCl₆ 在低温真空环境下较完全分解成 Pt.

2.2 柔性铂对电极的电化学性能

图 3 是柔性 ITO/PEN 衬底(a)、柔性对电极 Pt-ITO/PEN((b), 5 Ω cm⁻², 购买于日本横滨 PECCELL 科技股份有限公司)和柔性铂对电极((c), 自制的)的循环伏安曲线. 从图 3(a)中可知, 没有 Pt 的柔性 ITO/PEN 衬底没有氧化和还原峰, 也就是说柔性 ITO/PEN 衬底对 I₃/I⁻ 氧化还原电对没有催化性能. 从图 3(c)中可知, 两对氧化还原峰与购买的柔性对电极 Pt-ITO/PEN(图 3(b))相似. 图中右边的氧化和还原峰(B_{ox} 和 B_{red})归功于反应 I₃+2e⁻→3I⁻, 这对氧化还原峰直接影响 DSSC 的光电性能; 图中左边的氧化和还原峰(A_{ox} 和 A_{red})归功于反应 3I₂+2e⁻→2I₃⁻, 这对氧化还原峰对 DSSC 的光电性能没影响^[23,24]. 因此, 自制的柔性铂对电极与购买的柔性对电极 Pt-ITO/PEN 具有相似的

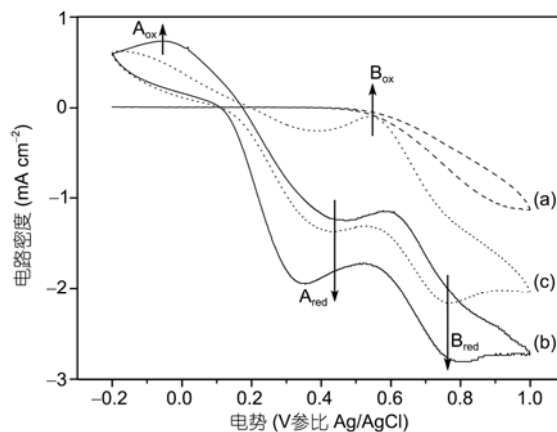


图 3 柔性 ITO/PEN 衬底(a)、柔性对电极 Pt-ITO/PEN((b), 购买), 柔性铂对电极((c), 自制)的循环伏安曲线

电化学催化性能.

图 4(a)是柔性铂对电极连续扫描 10 次获得的循环伏安曲线, 从图中可知, 氧化和还原峰位随着扫描次数的增加变化较小. 从图 4(b)中可知, 氧化和还原

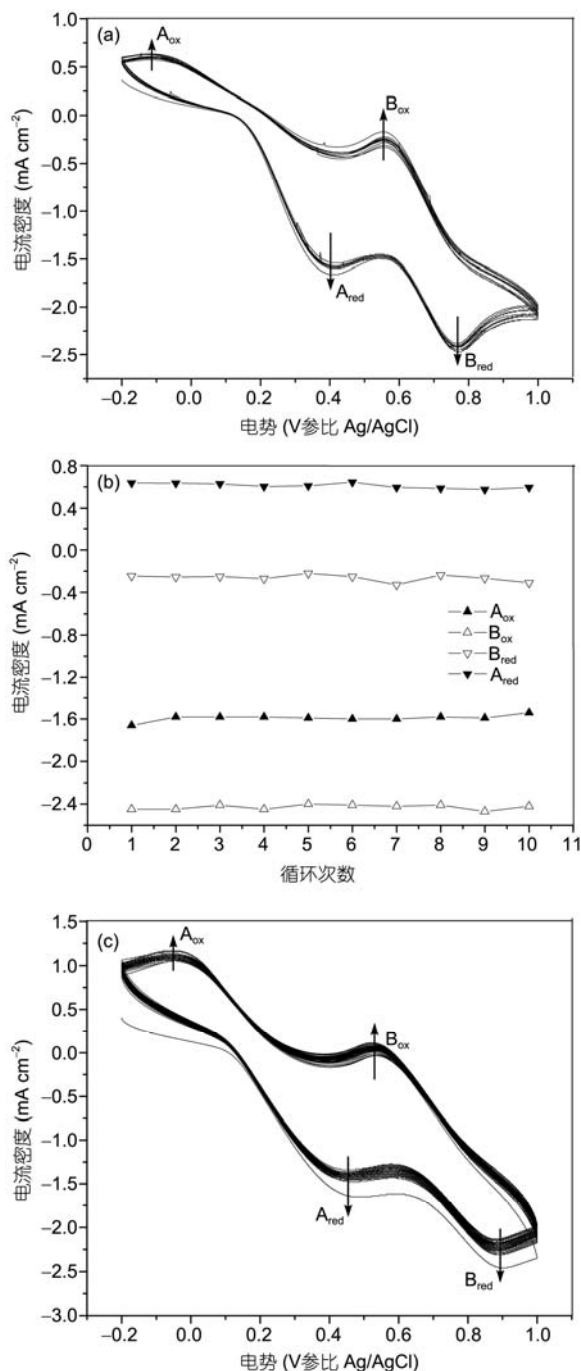


图 4 柔性铂对电极连续扫描 10 次的循环伏安曲线((a), 扫描速率为 50 mV s^{-1}), 柔性铂对电极的氧化还原峰值与扫描次数的关系(b)和连续扫描 200 次的循环伏安曲线(c)

峰值随扫描次数的增加呈线性关系并且变化较小. 图 4(c)是柔性铂对电极连续扫描 200 次获得的循环伏安曲线. 综上, 铂颗粒较牢固地分布在 ITO/PEN 衬底上, 并且其化学性质稳定^[25].

图 5(a)是柔性铂对电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 从图中可知, 还原峰位随着扫描速率的增加而逐渐向负方向移动, 氧化峰位随着扫描速率的增加而逐渐向正方向移动. 图 5(b)是氧化还原峰值与扫描速率平方根的关系曲线, 良好的线性关系表明 I_3^-/I^- 氧化还原电对与铂对电极之间没有发生化学反应, 也显示两者之间不存在吸附现象^[26,27].

2.3 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量对制备柔性铂对电极的光电性能影响

表 1 是不同 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量对制备柔性铂对电极光电性能的影响. 从表 1 中可知, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

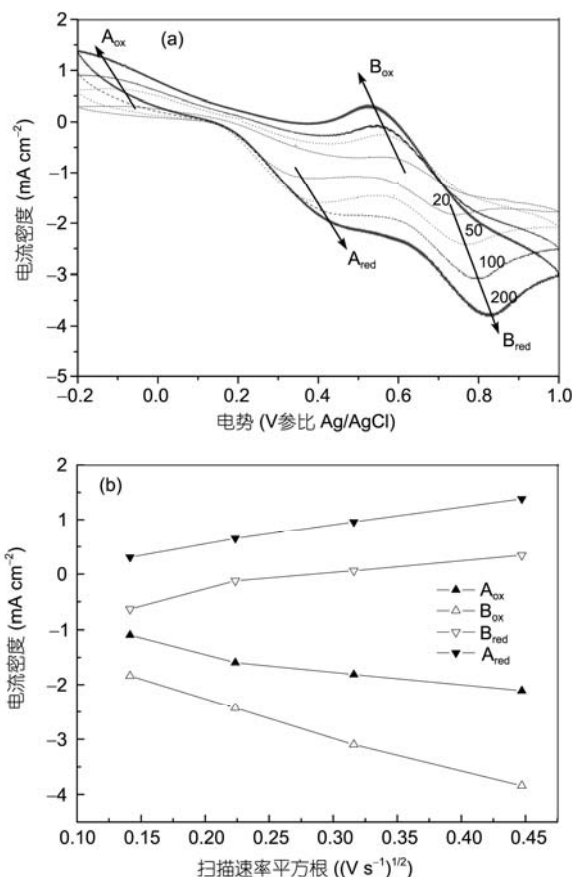


图 5 柔性铂对电极在不同扫描速率(从里到外, 扫描速率依次为 $20, 50, 100$ 和 200 mV s^{-1})下的循环伏安曲线(a), 氧化还原峰值与扫描速率平方根的关系曲线(b)

含量为 0 时, 即柔性 ITO/PEN 衬底作为对电极时, 所组装的 DSSC 的光电性能都很微弱, 这是因为柔性 ITO/PEN 衬底对 I_3^-/I^- 氧化还原电对没有催化作用. 当 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 含量为 0.25%, 0.50% 和 0.75% 时, 制备的铂对电极组装成 DSSCs 后, 具有相接近的开路电压 (V_{oc}) 0.74 V. 这是因为 V_{oc} 主要取决于二氧化钛的费米能级和电解质的氧化还原电势^[1,2]. 本文中 DSSCs 都具有相同的结构与组成, 因而具有相接近的 V_{oc} . 短路电流密度 (J_{sc}) 和光电转换效率 (η) 随着 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 含量的增加先增大后减小, 这主要是取决于两个因素: 柔性铂对电极的电催化性能和透光率. 因为随着 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 含量的增加, 制备的柔性铂对电极的电催化性能增强, 但是柔性铂对电极的透光率降低, 综合使得 DSSC 的 J_{sc} 和 η 先增大后减小.

2.4 热处理时间和温度制备柔性铂对电极对 DSSC 电池性能的影响

表 2 是不同热处理时间和温度对 DSSC 光电性能的影响. 从表 2 中可知, 随着柔性铂对电极的热处理时间和温度的增加, 柔性 DSSC 的短路电流密度和光电转换效率先增大后降低, 这主要是因为 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 随着时间和温度的增加, 分解的越完全, 因而柔性 DSSC 的光电性能增强, 但是时间和温度的增加会降低柔性 ITO/PEN 衬底的透光率和导电性, 从而使柔性 DSSC 的光电性能降低^[28].

2.5 柔性 DSSC 电池的光电性能

在对柔性铂对电极热处理条件系统优化的基础上, 选择最佳制备条件: $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 含量 0.50%,

表 2 热处理时间和温度对 DSSC 光电性能的影响

时间 (min)	温度 (°C)	短路电流密度 ($mA\ cm^{-2}$)	开路电压 (V)	填充因子	效率 (%)
60	120	8.52	0.737	0.667	4.19
120	120	10.27	0.741	0.675	5.14
180	120	9.19	0.745	0.665	4.55
120	100	7.36	0.711	0.622	3.25
120	120	10.27	0.741	0.675	5.14
120	150	6.52	0.726	0.651	3.08

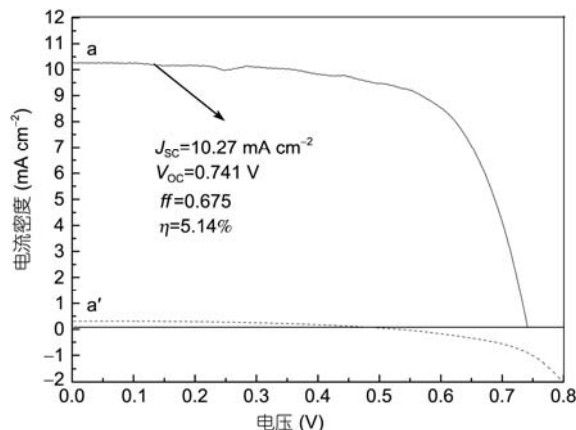


图 6 柔性染料敏化太阳能电池的光电流-光电电压曲线

120 真空热处理 2 h, 制备柔性铂对电极, 与柔性钛基染料敏化二氧化钛光阳极组装成柔性 DSSC. 在强度为 $100\ mW\ cm^{-2}$ 的模拟太阳光照条件下, 测定其电流电压 ($I-V$) 曲线, 其结果如图 6(a) 所示, 光电转换效率达到 5.14%, 这主要是因为柔性铂对电极上热分解获得足够多的铂颗粒, 在液态电解质中良好的稳定性和较高的电催化性能^[26,29]. 图 6 中 a' 是对应的暗电流曲线, 从 a' 的暗电流曲线可以看出, 本文中制备的柔性电池暗电流较高^[4,6], 即在电池内部消耗掉的电流较大, 这主要是柔性染料敏化二氧化钛光阳极的衬底钛基片会与电解质中的碘发生微弱的化学反应. 因此, 如何减弱钛基片与碘的化学反应, 是今后实验努力的一个方向.

3 结论

本文采用真空热分解法低温 120 制备柔性透明铂对电极, 通过循环伏安法测量制备的铂对电极的电化学性能, 结果表明该对电极化学稳定性好, 对 I_3^-/I^- 氧化还原电对具有较高的电催化性能, 并且具有良好的透光率. 经过优化, 最佳制备条件为 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 含量 0.50%, 120 真空热处理 2 h. 获得的柔性 DSSC 在强度为 $100\ mW\ cm^{-2}$ 的模拟太阳光照条件下, 光电转换效率达到 5.14%. 相比较于其他制备铂对电极的方法, 真空热分解法适用于低温在柔性聚合物衬底上制备铂对电极. 制备的较高电催化性能的铂对电极适用于柔性 DSSC 和其他领域.

参考文献

- 1 O'Regan B, Grätzel M. Low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- 2 Grätzel M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1788–1798
- 3 Longo C, Freitas J, DePaoli M. Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2003, 159: 33–39
- 4 肖尧明, 吴季怀, 李清华, 等. 柔性染料敏化太阳能电池光阳极的制备及其应用. *科学通报*, 2009, 54: 2425–2430
- 5 岳根田, 吴季怀, 肖尧明, 等. 基于 PCBM/P3HT 异质结的柔性染料敏化太阳能电池. *科学通报*, 2010, 55: 835–840
- 6 Xiao Y M, Wu J H, Yue G T, et al. The preparation of titania nanotubes and its application in flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 4573–4578
- 7 王岳, 吴季怀, 兰章, 等. 柔性染料敏化太阳能电池多孔纳米 TiO₂ 薄膜的制备. *科学通报*, 2011, 56: 1317–1321
- 8 Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, 414: 338–344
- 9 Papageorgiou N. Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations. *Coor Chem Rev*, 2004, 248: 1421–1446
- 10 Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, et al. Dye-sensitized solar cells. *Chem Rev*, 2010, 110: 6595–6663
- 11 Ikegami M, Miyoshi K, Miyasak T. Platinum/titanium bilayer deposited on polymer film as efficient counter electrodes for plastic dye-sensitized solar cells. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 153122–153129
- 12 Grätzel M. High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode. *Chem Commun*, 2006, 38: 4004–4006
- 13 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 Energy Mater Sol Cells*, 2006, 90: 574–581
- 14 Park J H, Jun Y, Yun H G, et al. Fabrication of an efficient dye-sensitized solar cell with stainless steel substrate. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: F145–F149
- 15 Chen L L, Tan W W, Zhang J B, et al. Fabrication of high performance Pt counter electrodes on conductive plastic substrate for flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 3721–3726
- 16 Sun K, Fan B H, Ouyang J Y. Nanostructured platinum films deposited by polyol reduction of a platinum precursor and their application as counter electrode of dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 4237–4244
- 17 Takurou N, Murakami A, Grätzel M. Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts. *Inorg Chim Acta*, 2008, 361: 572–580
- 18 Yuan Z, Su B. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids Surf A*, 2004, 241: 173–183
- 19 Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. A novel thermosetting gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Adv Mater*, 2007, 19: 4006–4011
- 20 Wu J H, Hao S C, Lan Z, et al. An all-solid-state dye-sensitized solar cell-based poly(N-alkyl-4-vinyl-pyridine iodide) electrolyte with efficiency of 5.64%. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11568–11569
- 21 Lan Z, Wu J H, Hao S C, et al. Template-free synthesis of closed-microporous hybrid and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 524–528
- 22 Grätzel M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Prog Photovolt Res Appl*, 2000, 8: 171–185
- 23 Huang Z, Liu X, Li K, et al. Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 596–598
- 24 Mei X, Cho S, Fan B, et al. High-performance dye-sensitized solar cells with gel-coated binder-free carbon nanotube films as counter electrode. *Nanotechnology*, 2010, 21: 395202–395209
- 25 Guo H, Li Y, Fan L, et al. Voltammetric behavior study of folic acid at phosphomolybdic-polypyrrole film modified electrode. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 6230–6237
- 26 Saito Y, Kubo W, Kitamura T, et al. I⁻/I₃⁻ redox reaction behavior on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2004, 164: 153–157
- 27 Biallozor S, Kupniewska A. Study on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) behaviour in the I⁻/I₂ solution. *Electrochem Commun*, 2000, 2: 480–486
- 28 Zhang D S, Yoshida T, Furuta K, et al. Hydrothermal preparation of porous nanocrystalline TiO₂ electrodes for flexible solar cells. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2004, 164: 159–166
- 29 Imoto K, Takahashi K, Yamaguchi T, et al. High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2003, 79: 459–469