

基于 PEDOT:PSS 对电极的染料敏化太阳能电池

岳根田, 吴季怀*, 肖尧明, 林建明, 黄妙良, 范乐庆, 姚莹

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

2012-04-25 收稿, 2012-05-10 接受

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

摘要 基于聚 3,4-亚乙基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)的高透明性和黏合性, 添加廉价的石墨粉、碳黑、二甲亚砷、聚乙二醇和少量的聚乙烯吡咯烷酮制备导电浆料, 低温处理获得 PEDOT:PSS/C 对电极. 通过扫描电子显微镜、四探针测试仪、太阳电池测试仪, 分别测试了碳对电极的表面形貌、电导率、方块电阻及其氧化还原性能和光电性能. 实验表明, 在 80℃真空热处理后的对电极组装的染料敏化太阳能电池光电性能最好, 在 100 mW/cm² 的模拟太阳光辐照下, 该太阳能电池的光电转换效率达到 7.61%, 开路电压、短路电流和填充因子分别为 0.81 V, 13.6 mA cm⁻² 和 0.69.

关键词

染料敏化太阳能电池
PEDOT:PSS 对电极
TiO₂ 薄膜

自 1991 年, 瑞士联邦工学院 Grätzel 教授课题组在染料敏化太阳能电池(DSSC)取得突破进展以来, 从实验室的小面积电池的基础研究到大积电池的产业化研究, 从电池的各种关键材料到电池制作技术等各项研究都获得了很大进步^[1,2]. 由于 DSSC 成本低, 制作工艺简单, 理论光电转化效率高等优点, 而成为太阳能电池研究的新热点. 目前在模拟日光(AM1.5)照射下 DSSC 的光电转化率已超过 11%^[3].

染料敏化纳晶太阳能电池主要包括 3 个部分: 吸附了染料光敏化剂的 TiO₂ 纳晶多孔薄膜工作电极, 含有 I₃⁻/I⁻氧化还原电对的电解质以及载铂催化对电极^[4]. 其工作机理为: 当太阳光照射到染料敏化纳晶 TiO₂ 薄膜光阳极时, 染料分子吸收光子, 可见光激发染料产生光生电子并注入到 TiO₂ 的导带, 最终进入导电玻璃基底; I₃⁻/I⁻作为传输电荷的介质在工作电极和对电极之间往返传递, 在工作电极上将氧化态的染料分子还原为基态: 3I⁻ → I₃⁻ + 2e⁻, 生成的 I₃⁻ 在对电极上被由外电路进入的电子还原: I₃⁻ + 2e⁻ → 3I⁻ 从而完成了整个光电化学循环过程^[5].

目前, 关于染料敏化太阳能电池的研究主要集

中在: 染料合成^[6,7]、电子输运过程^[8]、光阳极^[9,12]、固态(或准固态)电解液^[13-15]和对电极等方面. 对电极作为染料敏化太阳能电池的重要组成部分, 通常由载铂的导电玻璃构成, 所负载的铂对于电解液中 I₃⁻ 的还原反应具有高的催化性能, 从而使对电极/电解液界面上的电荷迁移快速高效进行, 但是, 铂等贵金属由于成本较高限制其广泛应用. 因此, 开发廉价的对电极材料仍然是 DSSC 商业化的关键. Wu 等人^[16]合成氧化钨、碳化钨和碳化钼等取代 Pt 制备对电极, 组装成 DSSCs, 光电转换效率超过 7%; Wu 等人^[17]用碳纳米管和氮化钛为对电极材料, 制备低价染料敏化太阳能电池, 效率达到 5.41%, Jean 等人^[18]利用吡咯为原料制备 DSSC 对电极, 效率达到 6.83%.

本文利用导电聚合物聚 3,4-亚乙基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)的高透明度和良好的黏合性, 添加廉价的石墨粉和碳黑、二甲亚砷、聚乙二醇 400 和少量的聚乙烯吡咯烷酮制备导电浆料, 低温烧结得到一种新型的 PEDOT:PSS/C 对电极, 这种对电极具有以下明显优势:

(1) 基底材料的选择更自由, 可以是普通玻璃、塑料、不锈钢等.

(2) PEDOT:PSS 和石墨碳都具有良好的导电性, 与 Pt 电极相比, PEDOT:PSS/C 电极具有电导率高, 电阻率低等优点.

(3) 石墨和碳黑的价格便宜.

(4) PEDOT:PSS 与基底的黏合性好, 因此对电极膜的制备工艺简单, 且退火温度低, 制备效率高.

本文对该新型 PEDOT:PSS/C 对电极的电导率、催化活性以及表面形貌进行了研究, 并将此电极应用于染料敏化太阳电池中, 研究了不同温度条件和热处理环境下, 它对染料敏化太阳电池光电性能的影响.

1 实验

(i) 实验原料与仪器. 钛酸四正丁酯、硝酸、醋酸、聚乙二醇(PEG20000)、无水乙醇、二甲亚砜、石墨粉、碳黑、表面活性剂(聚乙烯吡咯烷酮)、聚乙二醇(PEG400)、碘、碘化锂、4-叔丁基吡啶、敏化染料 N719, OP 乳化剂(Triton X-100), (AR, 均购于中国医药集团上海化学试剂公司); 二氧化钛(P25, 德国); 透明导电玻璃 (FTO, $8 \Omega/\text{cm}^2$, 购于 Hartford Glass Co. USA). 可控温磁力搅拌器(C-MAG HS4, 德国 IKA); 马弗炉(上海实验电炉厂) SOLARONIX SA); 聚 3, 4-亚乙基二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT: PSS)上海苑源植物化学有限公司; 匀胶机(KW-4A, 美国 SIGMA-ALDRICH 公司); 红外光谱分析仪 Nicolet Impact 410 spectrometer; 100 W 氙灯(XQ-100 W, 上海电光器件有限公司); 扫描电子显微镜(SEM)S-3500N(日本日立公司); 电化学分析仪/工作站 CHI660D(上海辰华仪器有限公司).

(ii) 染料敏化 TiO_2 薄膜电极的制备. 以钛酸四正丁酯为前驱体, 采用水热法制备 TiO_2 胶体^[19]. 首先将 10 mL 钛酸四正丁酯加入到 100 mL 蒸馏水中混合均匀, 即生成白色沉淀. 抽滤之后将滤饼缓慢滴加到含有 10 mL 乙酸、0.8 mL 硝酸的 100 mL 蒸馏水中, 滴加完毕后形成的混合溶胶在 $75\sim 80^\circ\text{C}$ 下搅拌反应, 直到生成透明的蓝色胶体溶液. 将透明的蓝色胶体溶液倒入到高压反应釜中, 再添加少量的 TiO_2 粉末(P25), 在 200°C 水热反应 12 h, 形成牛奶状乳液, 将此乳液浓缩至原来体积的 1/4, 加入 30 wt% 聚乙二醇 20000 和几滴 Triton X100 继续搅拌, 即得到纳米 TiO_2 胶体. FTO 导电玻璃清洗, 依次用碱液、去离子水、丙酮、乙醇、去离子水超声波清洗去除表面油污

等, 然后放入异丙醇中保存、待用. 准确量取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇中(体积为所需体积的三分之二), 加入乙酰丙酮作为抑制剂, 延缓钛酸丁酯的强烈水解. 然后在强烈搅拌下加入所需量的硝酸、去离子水和三分之一无水乙醇的混合溶液, 得到稳定的 TiO_2 溶胶, 上述物质的量比为: $\text{Ti}(\text{OBU}):\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HAc} = 1:8:2:0.2:0.5$. 在此胶体中加入松油醇调节黏度, 用旋转涂膜法在导电玻璃表面制备一层 TiO_2 膜, 凉干后于 500°C 烧结 0.5 h, 再重复实验操作一次, 得致密 TiO_2 阻挡层^[20]. 通过旋转涂覆法在导电玻璃基底上涂敷一层致密的 TiO_2 薄膜做为阻挡层的导电玻璃, 用透明胶带覆盖四周, 通过控制胶带的厚度来控制膜的厚度^[21], 留出 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的空隙, 取几滴已制备的 TiO_2 胶体置于胶带凹槽中, 并使之均匀平铺. 室温下自然晾干后除去胶带, 80°C 预热 10 min 后, 于马弗炉中 450°C 烧结 30 min, 使 TiO_2 固化并烧去薄膜中残留的有机物, 缓慢冷却至室温, 再重复操作一次, 将得到的纳晶 TiO_2 薄膜放进染料 N719 溶液浸泡 24 h, 即得到染料敏化的纳晶 TiO_2 薄膜电极.

(iii) PEDOT:PSS/C 对电极的制备. 取一定量 PEDOT:PSS(分子结构见图 1(a))水溶液于烧杯中, 加入极性溶剂二甲亚砜, 其体积比为 4.5:1, 室温搅拌 5~6 h 使混合溶液混合均匀, 并达到一定黏度; 加入少量石墨粉和少量聚乙烯吡咯烷酮, 接着搅拌 12 h, 静置即得 PEDOT:PSS/C 对电极的原溶液. 取 20 mL PEDOT:PSS/C 对电极的原溶液, 加入少量聚乙二醇(PEG-400)在室温条件下搅拌 6 h. 用刮涂法, 以 FTO 导电玻璃为基底在红外灯照射条件下成膜, 使膜的厚度为 $3\sim 4 \mu\text{m}$, 并于 80°C 真空干燥.

(iv) DSSC 的组装. 以染料敏化的纳晶 TiO_2 薄膜电极作为光阳极, 以 PEDOT:PSS/C 对电极为光阴极, 电解液体系为: 以乙腈为溶剂、以 $0.5 \text{ mol/L LiI} + 0.05 \text{ mol/L I}_2 + 0.2 \text{ mol/L TBP}$ 为溶质的液态电解质溶液. 采用“三明治”夹心结构^[22,23]进行组装, 得到以 PEDOT:PSS/C 为对电极的染料敏化 TiO_2 纳晶薄膜太阳电池, 如图 1 (b)所示.

(v) 光电性能测量和表征. 染料敏化太阳电池的光电性能通过在 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的光强下测定电池的 $J-V$ 曲线来获得. 电池性能指标主要包括: 短路电流密度(J_{SC}), 开路电压(V_{OC}), 填充因子(FF)和光电转化效率(η)等 4 个参数. J_{SC} 和 V_{OC} 可以由 $J-V$ 曲线直接

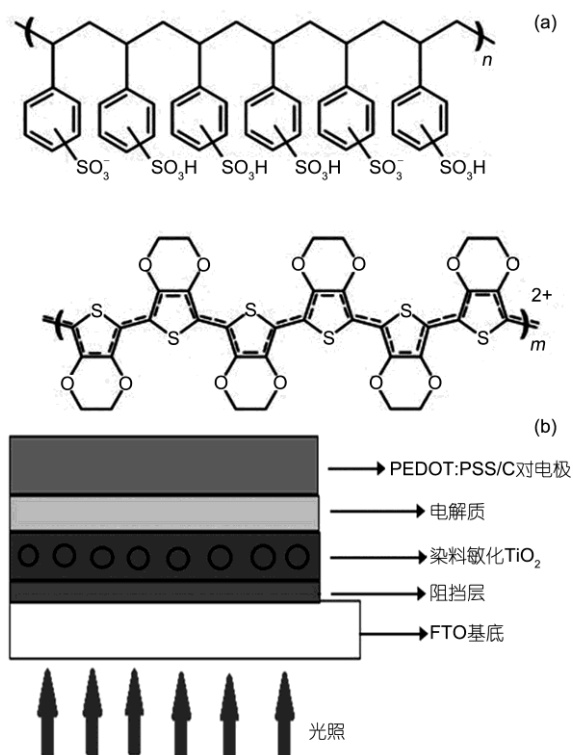


图1 PEDOT:PSS的分子结构(a)和染料敏化太阳能电池结构示意图(b)

读出, 填充因子 FF 和光电转化效率(η)可以用下式计算得到^[2]:

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

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

式(1)及(2)中 V_{\max} 和 J_{\max} 为最大输出功率 P_{\max} 时对应的电压和电流, V_{oc} 和 J_{sc} 为电池的开路电压和短路电流, P_{in} 为入射光强。

采用 JSM-6700F(日本电子)型扫描电子显微镜(SEM)观察 PEDOT:PSS 和 PEDOT:PSS/C 对电极的表面形貌及微结构; 采用 RTS-9 型双电测四探针测试仪, 测试不同温度条件下 PEDOT:PSS/C 对电极的电导率、电阻率和方块电阻, 测试条件: 温度: 20℃; 湿度: 52%RH. 采用 CHI660D 电化学工作站测试 PEDOT:PSS/C 对电极的电化学特性和 DSSC 的光电性能。

2 结果和讨论

2.1 PEDOT:PSS/C 对电极的表面形态

图2是PEDOT:PSS, PEDOT:PSS/C 对电极的 SEM

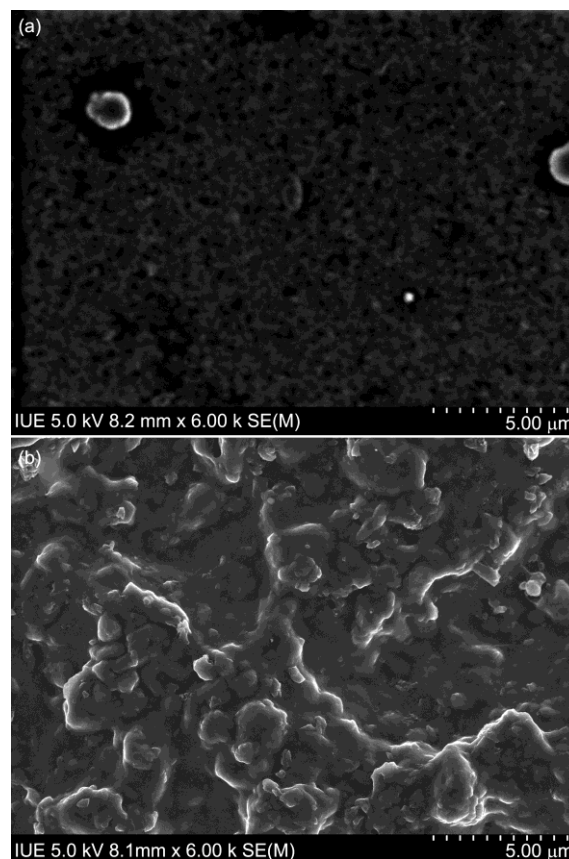


图2 SEM 光谱图

(a) PEDOT:PSS 薄膜; (b) PEDOT:PSS/C 复合膜

光谱图。从图 2 可以看出, 未加入石墨烯, PEDOT:PSS 的表面平整、光滑, 粗糙度很小, 与 FTO 导电玻璃紧密连接; 加入石墨烯后, 膜表面的粗糙度明显提高, 膜表面积增大, 这有利于电解质与对电极的接触, 从而提高电池效率。

2.2 循环伏安

图 3 表现了 Pt 电极和 PEDOT:PSS/C 电极在 I_3^-/I_3^- 体系中的电化学特性-循环伏安曲线。循环伏安曲线以 Pt 电极和 PEDOT:PSS/C 电极作为工作电极, Pt 片为对电极, Ag/Ag+ 为参比电极的三电极体系; 以 10 mM 碘化锂+1 mM ($1 \text{ M}=1 \text{ mol L}^{-1}$) 碘为氧化还原电对的 0.1 M 高氯酸锂乙腈溶液为支持电解液, 扫描速度为 50 mV s^{-1} 的条件下测试的。图 3 中比较了 Pt 电极和 PEDOT:PSS/C 电极对于 I_3^-/I_3^- 体系的催化性能。在该电解质体系下发生的氧化还原反应方程式如下^[24]:





由图 3(a)中有两对氧化还原峰, 阴极反应(电流为负值)对应于 I_3^- 的还原(方程(3)和方程(4)), 阳极反应(电流为正值)对应于 I^- 的氧化(方程(5)和方程(6)). 从图 3(b)可以看出, PEDOT:PSS/C 电极的循环伏安曲线有明显的氧化还原峰. 这就说明 PEDOT:PSS/C 电极对于 I^-/I_3^- 氧化还原电对具有很好的催化作用, 有利于 DSSC 中的电解质产生电子, 从而能够很好地提高电池的光电性能. PEDOT:PSS/C 电极与 Pt 电极都有两对氧化还原峰, 但与 Pt 电极相比, PEDOT:PSS/C 电极在阴极方向的还原峰不明显^[25], 这也许是在 PEDOT:PSS/C 电极上反应(4)受到抑制. 在相同测试条件下, PEDOT:PSS/C 电极峰电流更高, 在正扫过程中和反扫过程中, 氧化峰峰电位负移和还原峰峰电位正移都比 Pt 电极的更大, 这表明该电极有较好的氧化还原性和很强的催化活性. 从图 3 可以看出, PEDOT:PSS/C 电极氧化还原峰的平均电流密度 (0.4 和 -0.9 mA cm^{-2}) 大约是 Pt 电极氧化还原峰平均电流的 2 倍(Pt 电极氧化还原峰的平均电流密度是

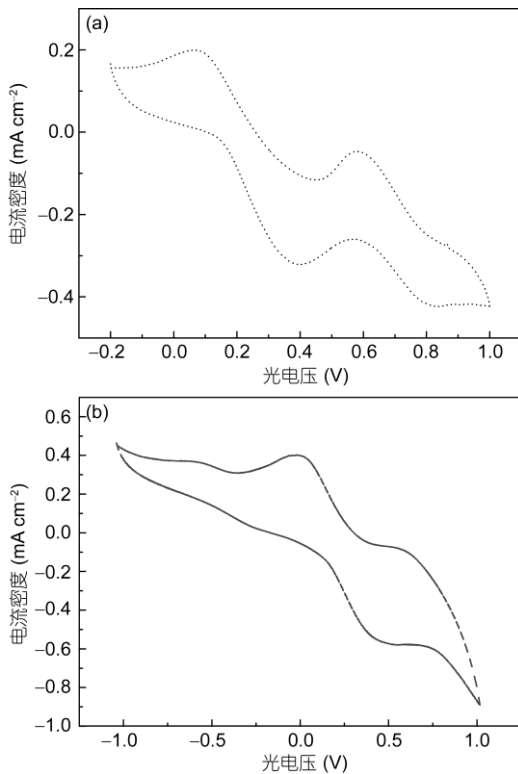


图 3 Pt 电极(a)和 PEDOT:PSS/C 电极(b)的循环伏安曲线

0.2 和 -0.4 mA cm^{-2}), 这表明 PEDOT:PSS/C 电极对 I^-/I_3^- 氧化还原反应有更高的催化活性和更快的反应速率, 这有利于加速电解质中的电子迁移, 加快电解质氧化还原电对 I^-/I_3^- 的循环, 提高 DSSCs 的光电性能.

图 4(a)是 PEDOT:PSS/C 电极在 I^-/I_3^- 电解质体系中连续四次循环伏安曲线. 从图 4(a)中可以发现, 氧化还原峰电流密度随着连续循环伏安扫描次数的增加并没有太大的变化, 氧化还原峰电流密度跟循环伏安扫描次数成一条直线(图 4(b)). 这表明, PEDOT:PSS/C 颗粒在对电极表面结合得非常紧密、牢固. 同时, PEDOT:PSS/C 材料对于电解质中的 I^-/I_3^- 仅起着催化作用, I^-/I_3^- 的氧化还原反应不会使得 PEDOT:PSS/C 对电极表面发生化学或者物理反应, 表面形貌结构没有发生变化, 稳定性好, 适合作为 DSSCs 对电极材料^[26,27].

2.3 温度对电阻率的影响

为研究热处理温度和热处理环境对 PEDOT:

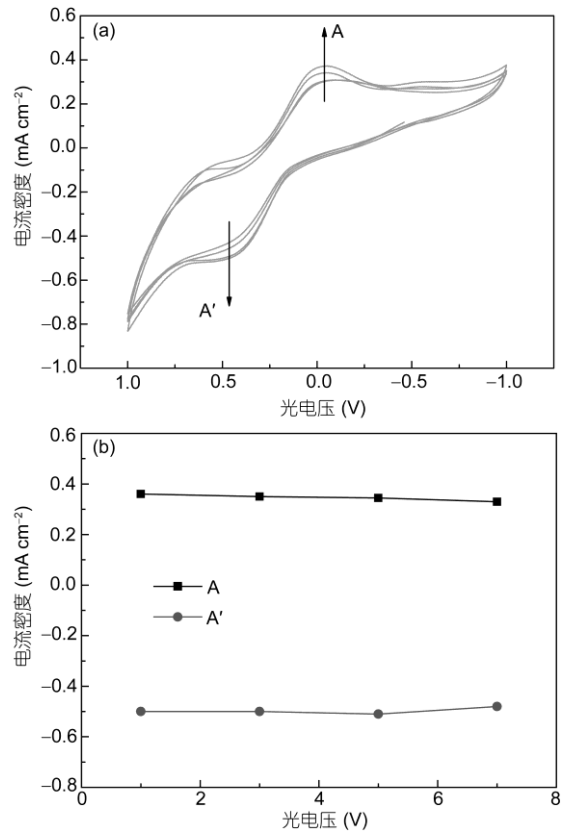


图 4 PEDOT:PSS/C 电极在 I^-/I_3^- 体系中连续四次循环伏安曲线(a)和循环次数与氧化还原峰电流之间的关系(b)

PSS/C 对电极的影响, 改变对电极热处理温度, 制备不同退火条件下的对电极膜, 测得不同对电极的电导率、电阻率和方块电阻的变化情况, 统计测出平均数如表 1 和 2 及图 5 所示.

由表 1 中数据可知, 电阻率和方块电阻随着温度的升高而逐渐减小, 在 80℃时达到最低值, 当温度超过 80℃继续加热, 电阻率和方块电阻随着温度的升高而增大, 电导率随温度变化的趋势与电阻率和方块电阻正好相反.

这归结于 PEDOT:PSS 的传导机制: 聚合物的电学性能强烈依赖于薄膜的形貌和结构, 加热会影响 PEDOT:PSS 这种合成物胶体颗粒的相互作用^[28,29]. 颗粒尺寸以及颗粒间的连通性控制着电导, 在合适的温度下通过软化溶解, PSS, PEDOT 颗粒相互连接, 因此阻碍联通的障碍物数量和高度都会降低, 这样会有利于聚合物链朝着更加结晶的方向生长, 因此其电导率就会增加; 然而当温度继续增加或者时间继续延长时, 会使聚合物的组成和结构受到破坏, 聚合物的电导率下降. 因此, 由两者竞争决定的电导率, 前者占优势时电导率表现为增加, 而后者占优势时则表现为降低. 在我们的条件下, PEDOT:PSS 80℃热处理获得最佳电荷传输结构, 电导率、方块电阻和电阻率最好.

从图 5 可以看出, 真空和空气环境中电导率随着加热时间的增长都呈现出先增加后减小的趋势, 这和不同温度系列的结论是一致的. 但真空条件下退

表 1 空气中热处理 PEDOT:PSS/C 电极的电导性能

温度 (°C)	电阻率 (Ω m)	电导率 (S m ⁻¹)	方块电阻 (Ω □ ⁻¹)
40	0.0069	146	14.27
60	0.0069	153	13.56
80	0.0061	172	11.94
100	0.0064	157	13.37
120	0.0066	153	13.78
140	0.0072	143	14.17

表 2 真空中热处理 PEDOT:PSS/C 电极的电导性能

温度 (°C)	电阻率 (Ω m)	电导率 (S m ⁻¹)	方块电阻 (Ω □ ⁻¹)
40	0.0067	156	14.27
60	0.0063	159	13.56
80	0.0059	173	11.94
100	0.0061	159	13.37
120	0.0064	157	13.78
140	0.0067	152	14.17

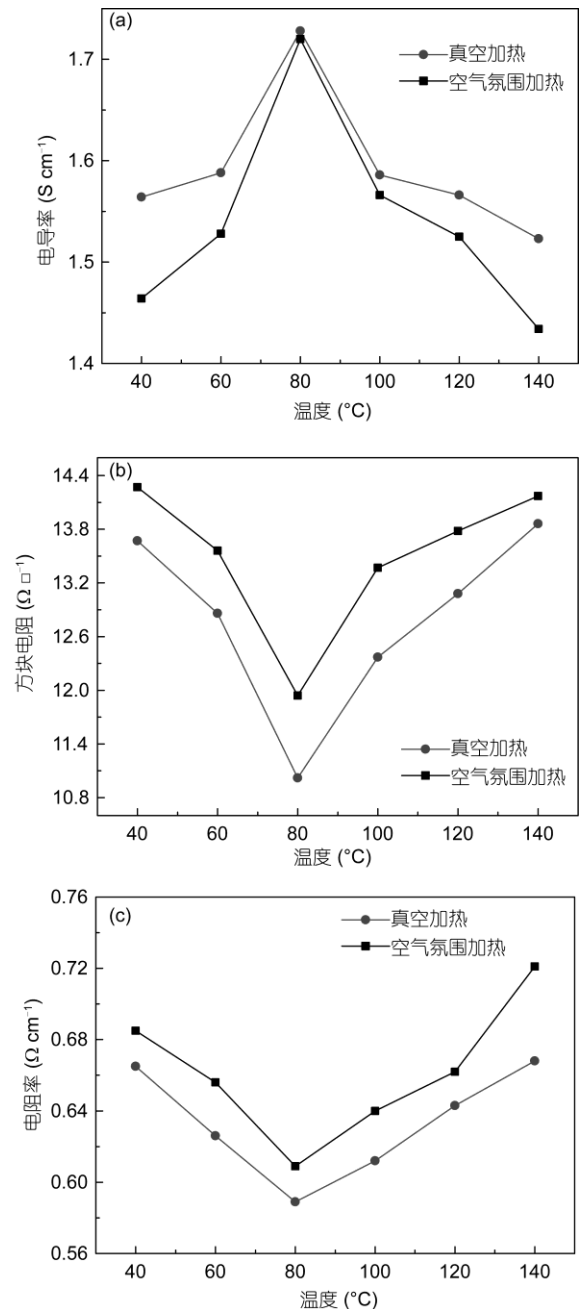


图 5 热处理对电极的影响

(a) 电导率; (b) 方块电阻; (c) 电阻率

火得到的薄膜电导率要比空气高, 这是由于 PEDOT:PSS 这种物质的亲水性造成的, 真空条件下 H₂O 和 O₂ 的含量相对较少, 因此对薄膜的影响较小.

2.4 单色光转换效率(IPCE)

不同对电极制备的 DSSCs 的单色光转换效率的

对比如图 6 所示. Pt 电极和 PEDOT:PSS/C 对电极制备的 DSSCs 在 300~360 nm(紫外光区)和 370~700 nm(可见光区)范围内都有很好的光电反应. 在 300~360 nm 的紫外光区有较高的 IPCE, 主要归结于 TiO₂ 带隙间的光电激发引起的^[22,28]. 从图 6 可以看出, Pt 电极制备的 DSSC 最高单色光转换效率在 525 nm 达 39.4%, PEDOT:PSS/C 电极制备的 DSSC 在相同位置的最高单色光转换效率为 35.5%, 仅比 Pt 电极的 DSSC 的 IPCE 低 9.9%, 因此, PEDOT:PSS/C 对电极表现出良好的催化性能, 适合作为染料敏化太阳能电池的对电极材料.

2.5 太阳能电池的性能

为了探究对 PEDOT:PSS/C 电极退火温度对 DSSCs 光电性能的影响, 在相同优化条件下, 热处理温度分别在 40, 60, 80, 100, 120, 140℃退火, 测得 DSSCs 的光电性能如表 3 和图 7(a). 采用 PEDOT:PSS/C 对电极和 Pt 对电极的 $J-V$ 曲线见图 7(b). 对比 Pt 电极的 DSSC, 以 PEDOT:PSS/C 为对电极的 DSSC 的开路电压有所提高, 单色光转换效率接近, 电池总光转换效率达 7.6%, 比使用 Pt 对电极的 DSSCs 光转换效率仅低 6.9%.

基于 PEDOT:PSS/C 对电极的 DSSC 光电性能高的原因主要有以下几个方面: 首先, PEDOT:PSS/C 电极表面粗糙, 具有更大的比表面积, 有利于催化电解质中 I⁻/I₃⁻ 的氧化还原反应; 其次, PEDOT:PSS/C 对电极具有更小的电阻率和良好的电导率, 使得电解质和对电极的电荷迁移更快^[30-32]; 另外, 加入阻挡层, 可以阻止导电玻璃基底上光生电子与电解质中

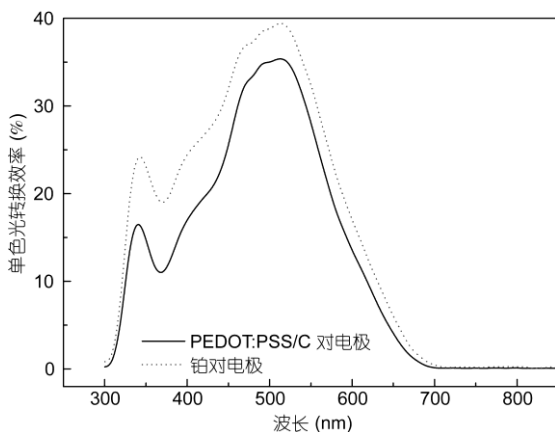


图 6 不同对电极的 DSSCs 的 IPCE 曲线

表 3 热处理对 DSSCs 光电性能的影响

温度 (°C)	开路电压 (V)	短路电流 (mA cm ⁻²)	填充因子	光电转化效率 (%)
40	0.74	11.8	0.54	5.0
60	0.80	12.7	0.66	6.7
80	0.81	13.6	0.69	7.6
100	0.75	12.4	0.61	5.5
120	0.72	12.2	0.60	5.4
140	0.74	12.0	0.60	5.3

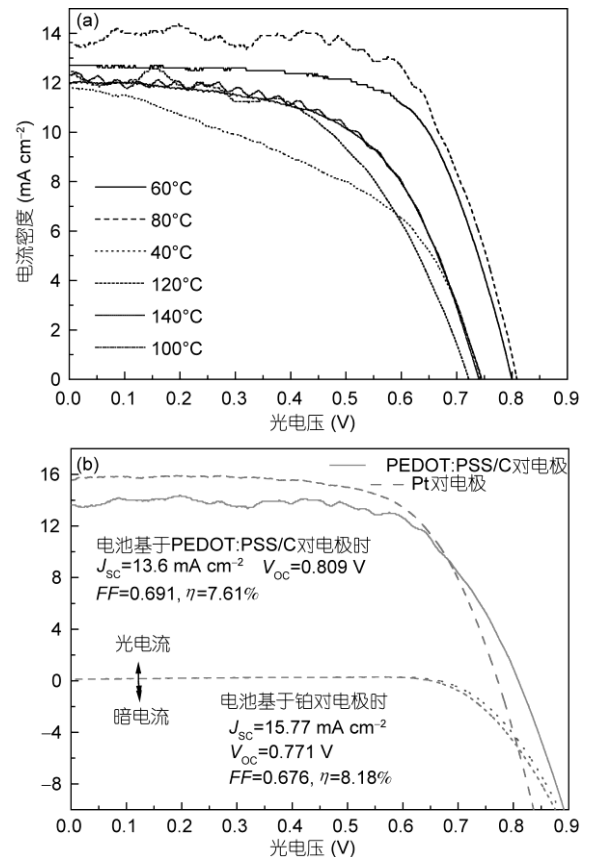


图 7 不同温度处理 PEDOT:PSS/C 电极的 $J-V$ 曲线(a)和不同对电极的 DSSCs 的 $J-V$ 曲线(b)

自由电荷的复合, 抑制暗电流, 提高电池的稳定性. 因此基于 PEDOT:PSS/C 对电极的 DSSC 能表现出与 Pt 对电极相媲美光电性能.

3 结论

利用导电聚合物聚 3, 4-亚乙基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)的高透明度和黏合性, 添加石墨粉和碳、二甲亚砷、聚乙二醇 400 和少量的聚乙烯吡咯烷酮制备导电浆料, 80℃真空热处理获得

PEDOT:PSS/C 对电极. 扫描电子显微镜(SEM)显示 PEDOT:PSS/C 对电极表面粗糙, 表面积大. 循环伏安测试表明, 相比较于 Pt 电极, PEDOT:PSS/C 电极在电解质 Γ/I_3^- 体系具有良好的电化学催化性能. 电阻率和电导率的测试证实, FTO 导电基底 PEDOT:PSS/C 膜紧密结合, 具有较小的电荷传输电

阻和优良的电传导性能. 在 100 mW/cm^2 模拟太阳光辐照下, 基于 PEDOT:PSS/C 电极的 DSSC 光电转换效率达到 7.61%. 同时, 由于 PEDOT:PSS 和石墨碳的应用, 降低了 DSSC 的制作成本. 因此, PEDOT:PSS 和石墨碳等导电聚合物作为对电极材料, 将是今后商业化研究的一个方向.

参考文献

- 1 O'Regan B, Grätzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- 2 Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, 414: 332–337
- 3 Grätzel M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1788–1798
- 4 Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. Conversion of light to electricity by cis- $\text{X}_2\text{bis}(2,2'\text{-bipyridyl-4,4'}\text{-dicarboxylate})\text{ruthenium(II)}$ charge-transfer sensitizers ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{and SCN}^-$) on nanocrystalline TiO_2 electrodes. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6382–6390
- 5 Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev*, 2003, 4: 145–153
- 6 Winder, Matt G, Hummelen C, et al. Sensitization of low band gap polymer bulk heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 2002, 404: 373–379
- 7 Giuseppe C, Gatetabo D M. Red sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 1341–1346
- 8 Tennakone K, Bandaranayake P K M, Jayaweera P V V, et al. Dye-sensitized composite semiconductor nanostructures. *Physica E*, 2002, 14: 190–196
- 9 Grätzel M. Sol-gel processed TiO_2 films for photovoltaic applications. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2001, 22: 7–13
- 10 王丽伟, 骆泳铭, 黄仕华. TiO_2 薄膜的优化及其对染料敏化太阳能电池性能的影响. *科学通报*, 2011, 56: 1354–1359
- 11 Lee W J, Ramasamy E, Leed Y, et al. Glass frit overcoated silver grid lines for nano-crystalline dye sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A*, 2006, 183: 133–137
- 12 Rani S, Suri P, Shishodia P K, et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 1639–1645
- 13 Geens W, Poortmans J, Suresh C, et al. Analytical study of PPV-oligomer and C_{60} -based devices for optimizing organic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2000, 6: 43–45
- 14 Ganesan S, Muthuraaman B, Mathew V, et al. Performance of a new polymer electrolyte incorporated with diphenylamine in nanocrystalline dye-sensitized solar cell. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 1718–1722
- 15 史成武, 葛茜, 李兵, 等. 添加剂对染料敏化太阳能电池电解质性能的影响. *物理化学学报*, 2008, 24: 2327–2330
- 16 Wu M, Lin X, Hagfeldt A, et al. A novel catalyst of WO_2 nanorod for the counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Chem Commun*, 2011, 47: 4535–4537
- 17 Wu M, Lin X, Hagfeldt A, et al. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3520–3524
- 18 Jeon S, Kim C, Ko J, et al. Spherical polypyrrole nanoparticles as a highly efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem*, 2011, 21: 8146–8151
- 19 Burnside S D, ShNalover V, Barbe C, et al. One-step formation and characterization of Zn(II)-Cr(III) layered double hydroxides, $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, 1/2\text{SO}_4$). *J Chem Mater*, 1998, 10: 2419–2425
- 20 Cameron P J, Peter L M. Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 14394–14400
- 21 Wu J, Hao S, 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
- 22 Wu J, Yue G, Xiao Y, et al. Application of a polymer heterojunction in dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 5798–5802
- 23 Yue G, Wu J, Xiao Y, et al. Flexible dye-sensitized solar cell based on PCBM/P3HT heterojunction. *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 325–330
- 24 Popov A, Geske D. Voltammetric evaluation of the stability of trichloride, tribromide, and triiodide ions in nitromethane, acetone, and acetonitrile. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1340–1352

- 25 Wu J, Li Q, Fan L, et al. High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2008, 181: 172–176
- 26 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
- 27 Li Q, Wu J, Tang Q, et al. Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1299–1302
- 28 Huang J, Millerb P F, de Mellob J C, et al. Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films. *Synth Met*, 2003, 139: 569–572
- 29 Aasmundtveit K E, Samuelsen E J, Pettersson L A, et al. Structure of thin films of poly (3,4-ethylenedioxythiophene). *Synth Met*, 1999, 101: 561–564
- 30 Senadeera R, Fukuri N, Saito Y, et al. Volatile solvent-free solid-state polymer-sensitized TiO₂ solar cells wit poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) as a hole-transporting medium. *Chem Commun*, 2005, 7: 2259–2261
- 31 Papageorgiou N, Moser W F, Grätzel M. An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 876–884
- 32 Papageorgiou N, Liska P, Kay A, et al. Mediator transport in multilayer nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 898–907