

2010能源與太陽光電研討會
暨發展太陽光電學程成果發表會

*The Pt counter electrode of the
DSSC by a pulsed-plating
method*

明志科大化工系 楊純誠

日期：2010.10.13

報告大綱

一.前言

二.文獻回顧及原理

三.實驗方法

四.結果與討論

五.結論

六.未來研究重點

一. 前言

目前人類的發展已邁入高科技與資訊極為發達的時代，對於能源的需求相對日益龐大，而人類大部分的能源來源仰賴所謂的**石化能源(Fossil energy)**，但由於石化能源的蘊藏量，現正以極速下降當中。雖然已有所謂的水力、風力、火力，以及地熱發電，沒有污染問題，且可再利用；由於能量轉換效率不佳，加上氣候與地形結構的限制，並無法有效普及，能利用地區有限；**太陽能**可以符合以上種種條件的有利選擇。

1.1、研究動機與目的

本研究針對以軟性基板(ITO/PET)和玻璃基板(FTO/glass)做為基材應用在染料敏化太陽能電池(Dye sensitized solar cell, DSSC)。

而軟性基板做為基材，其缺點為無法在高溫($>150^{\circ}\text{C}$)下進行加工製備，所以必需採用低溫製程進行製備。

1.2、對應電極之介紹

- 製作白金電極的方法有很多種，如：濺鍍法、電子蒸鍍法、熱蒸鍍化學還原(H_2PtCl_6)法、網印法、無電鍍法及電鍍法。
- 直接電鍍法(Direct current, DC)、脈衝電鍍(Pulsed plating, PC)法及濺鍍(Sputter, SP)法方式製作白金電極可作為DSSC之對應電極。
- 對應電極材料的選擇上，Pt 具有對 I^-/I_3^- 離子的氧化還原有良好的催化能力及化學穩定性。

1.3、電鍍法及濺鍍法之比較

- 優點：

增加質傳產生、操作條件較多、效率較高、晶粒較小(表面積較大)、附著性較強、平坦化、面積可自由控制。

- 缺點：

製程較繁複、鍍層較為粗糙。

一.前言

二.文獻回顧及原理

三.實驗方法

四.結果與討論

五.結論

六.建議未來研究重點

2.1、文獻回顧

1991年瑞士由M.Grätzel[1]在實驗室發展出一種高效率、低成本的太陽能電池，主要是具有製程簡易、材料成本低廉等優點。染料敏化太陽能電池（Dye sensitized solar cell, DSSC）被稱為第三代太陽能電池，也是其中被看好具有潛力發展好的一支。因此，染料敏化太陽能電池未來在於商業上的應用具有很大大市場潛力。

2.2、文獻回顧-FTO/glass為基材

- 在2004年，Ma[2]等人利用濺鍍方式去製備白金電極，以濺鍍不同之膜厚(0 ~ 415 nm)作分析比較，其製作出電流密度(4.05 ~ 12.50 mA cm⁻²)及效率(0.12 ~ 5.18 %)，其發現Pt厚度為2 nm，效率可達到4.90%。
- 在2006年，Kim[3]等人利用脈衝法及直接電鍍法去製備白金電極，作為DSSC之對應電極，而脈衝法電鍍Pt電極比直接電鍍Pt電極比表面積多1.8倍、轉換效率為 $\eta_{DC}=3.68\%$ 、 $\eta_{PC}=5.03\%$ 及電流密度 $J_{sc,DC}=10.34\text{ mA cm}^{-2}$ 、 $J_{sc,PC} 14.11\text{ mA cm}^{-2}$ 。

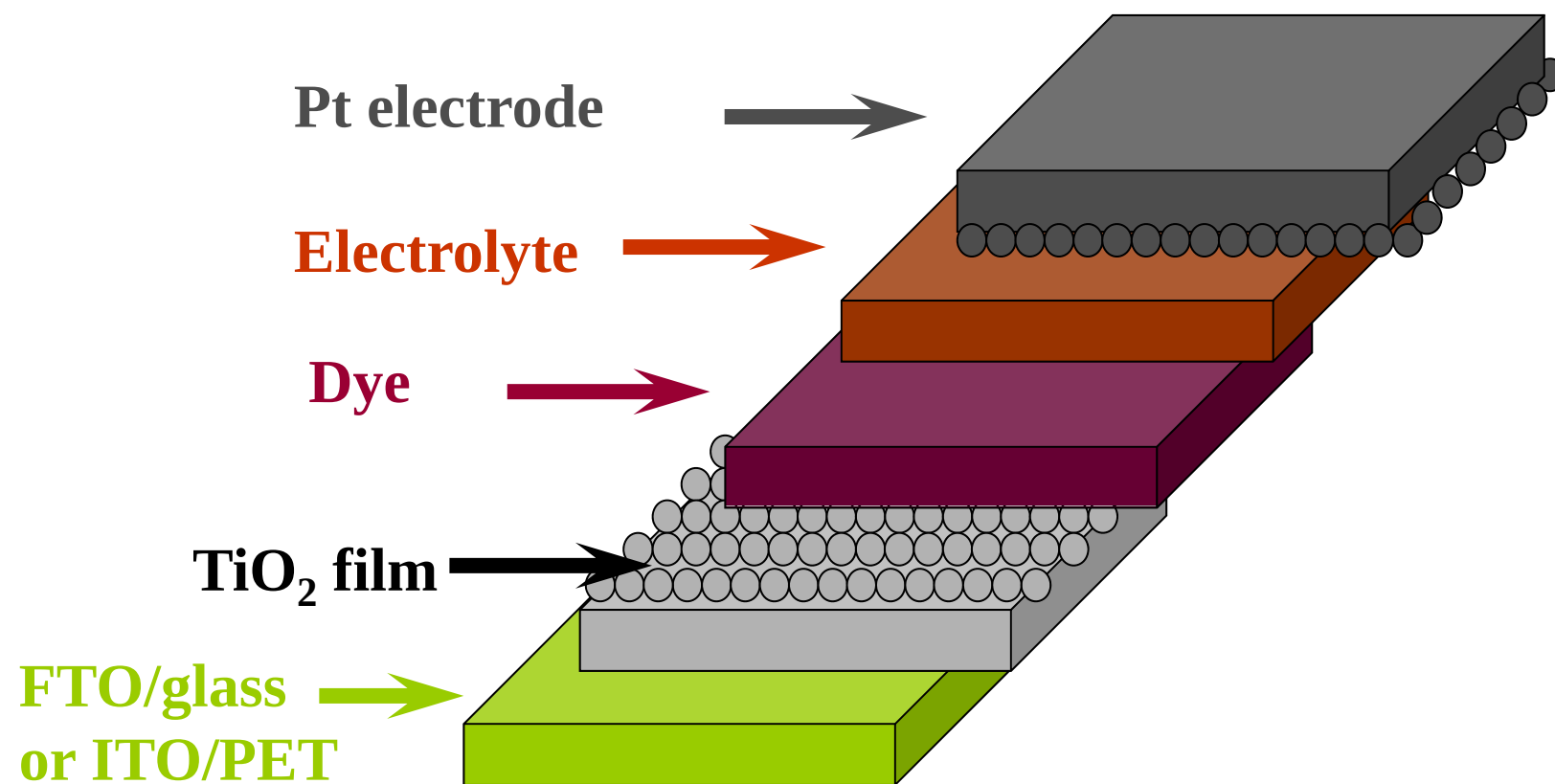
2.2、文獻回顧-FTO/glass為基材

- 在2008年，Kim[4]等人利用濺鍍法、直接電鍍法及熱沉積法製備白金電極作為DSSC之對應電極，而DC法所製備出白金電極比其餘兩種方式電流密度($J_{sc,TH}=13.87 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $J_{sc,DC}=15.38 \text{ mA cm}^{-2}$)、效率($\eta_{TH}=6.3 \%$ 、 $\eta_{DC}=7.6 \%$)及電阻($R_{ct, TH}: 72 \Omega$ 、 $R_{ct,DC}: 7 \Omega$)皆有較好的特性。
- 在2008年，Hsu[5]等人，在低溫($>150^{\circ}\text{C}$)下製備 TiO_2 光極，主要是利用Ti(IV) tetraisopropoxide(TTIP)接觸水，使TTIP水解為 TiO_2 ，竟而使 TiO_2 光極更緊密，且不用燒結，而效率可達 $\eta=4.2\%$ 。

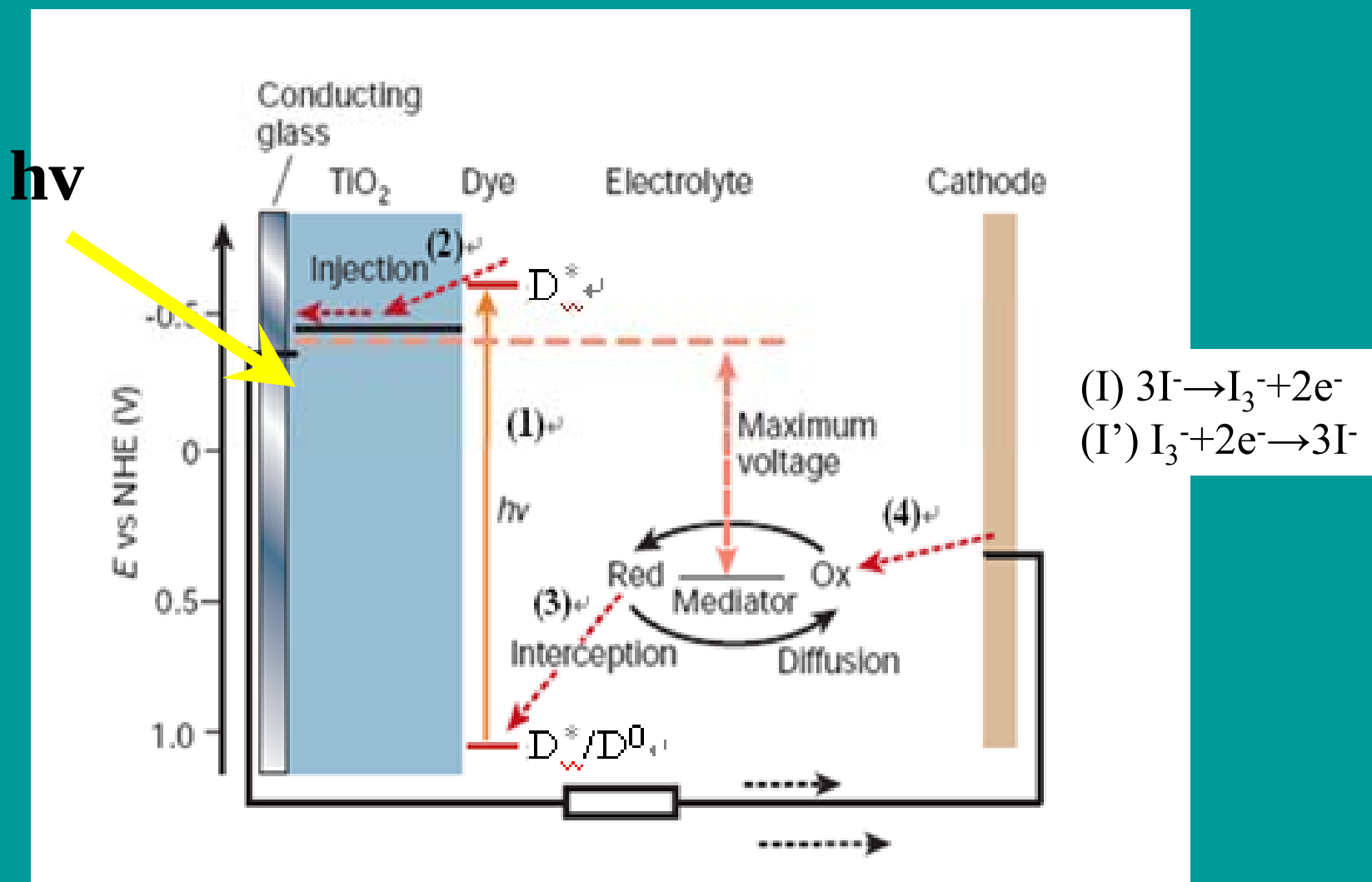
2.3、文獻回顧-軟性基板為基材

- 在2006年，Kim[3]等人使用ITO/PET為基材，利用脈衝法及直接電鍍法去製備白金電極，作為DSSC之對應電極，而轉換效率為 $\eta_{DC}=0.68\%$ 、 $\eta_{PC}=0.86\%$ 及電流密度 $J_{sc,DC}=1.91 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $J_{sc,PC}=2.42 \text{ mA cm}^{-2}$ 。
- 在2010年Chen[6]等人使用ITO/PEN為基材，利用化學沈積法製備白金電極，作為DSSC之對應電極，轉換效率為 $\eta=5.41\%$ 、及電流密度 $J_{sc}=10.1 \text{ mA cm}^{-2}$ 。

2.4、DSSC之結構示意圖

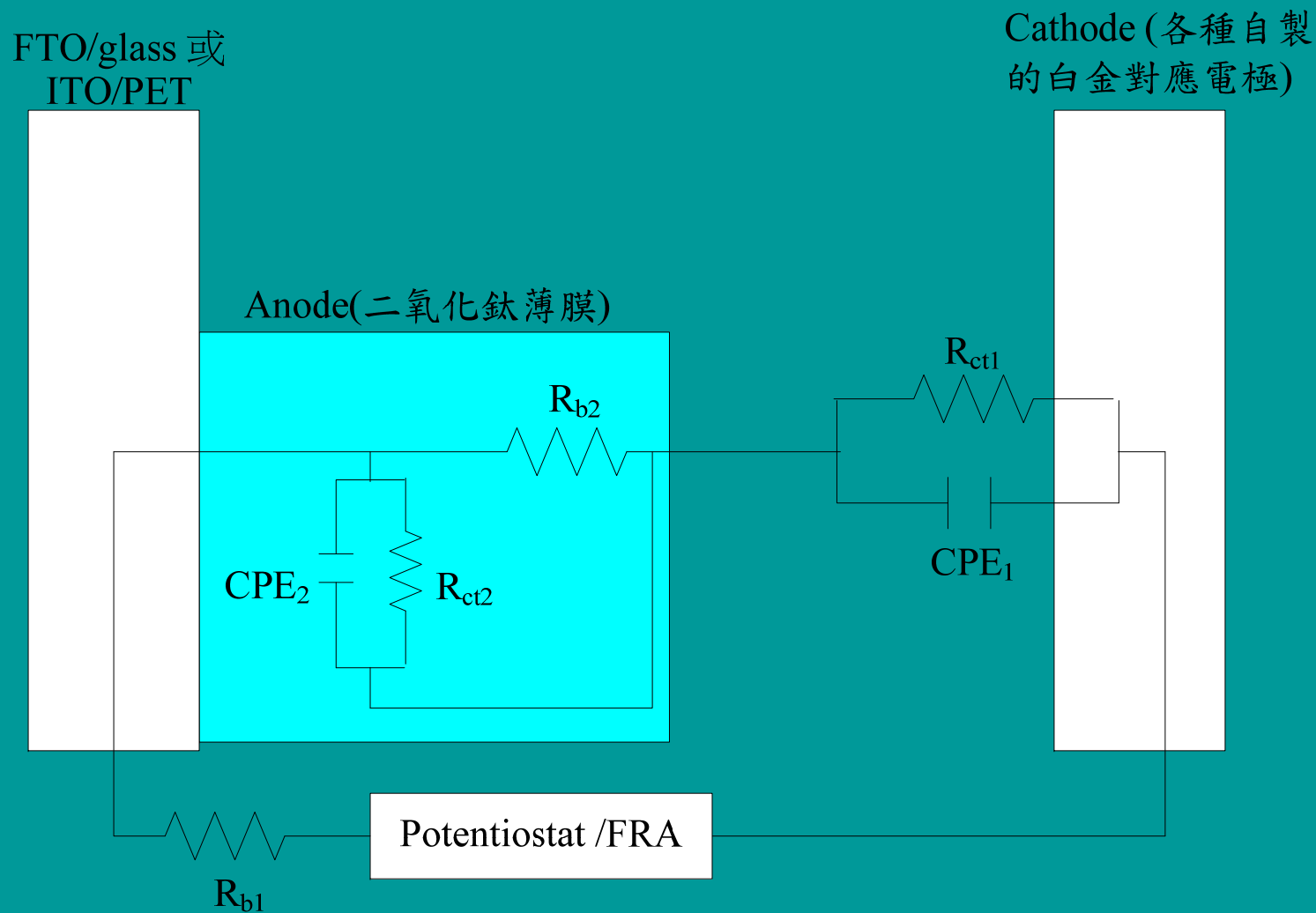


2.5、DSSC電子轉移過程式意圖



DSSC電子轉移過程示意圖[7]

2.6、DSSC之等效電路圖



染料敏化太陽能電池之等效電路圖[8]

一.前言

二.文獻回顧及原理

三.實驗方法

四.結果與討論

五.結論

六.建議未來研究重點

三. 實驗方法

- 染料敏化太陽能電池之製備
 - 二氧化鈦光電極製備
 - 1.FTO/glass
 - 2.ITO/PET
 - 電解質的製備
 - Pt對應電極製備
 - 1.濺鍍法(SP)
 - 2.直接電鍍法(DC)
 - 3.脈衝電鍍法(PC)

二氧化鈦光電極實驗流程(FTO/glass為基材)

1.8 g TiO_2 粉末(P25)

D.I. water (5 ml) + PEG 20000
(0.18 g) + Acetylacetone (0.5 ml)
+ Triton X-100 (0.1 ml)

放置燒杯內 (以600 rpm 24h)

TiO_2 漿糊塗佈在FTO/glass ($0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$)

置於高溫爐內 (80°C , 20 min 乾燥 ; 120°C ,
20 min 烘乾 ; 450°C , 30 min 燒結)

浸置在N3 dye ($5 \times 10^{-4}\text{M}$) 無水乙醇溶液,
以常溫, 24 h, 取出後再用無水乙醇清洗

二氧化鈦薄膜光電極

二氧化鈦光電極實驗流程(ITO/PET為基材)

7 g TiO_2 粉末(P25)

Titanium Isopropoxide (TTIP,
1.3g)+乙醇 (60 ml) [TTIP/ TiO_2
(莫爾比) = 0.05 mol%]

放置燒杯內 (以600 rpm 24h)

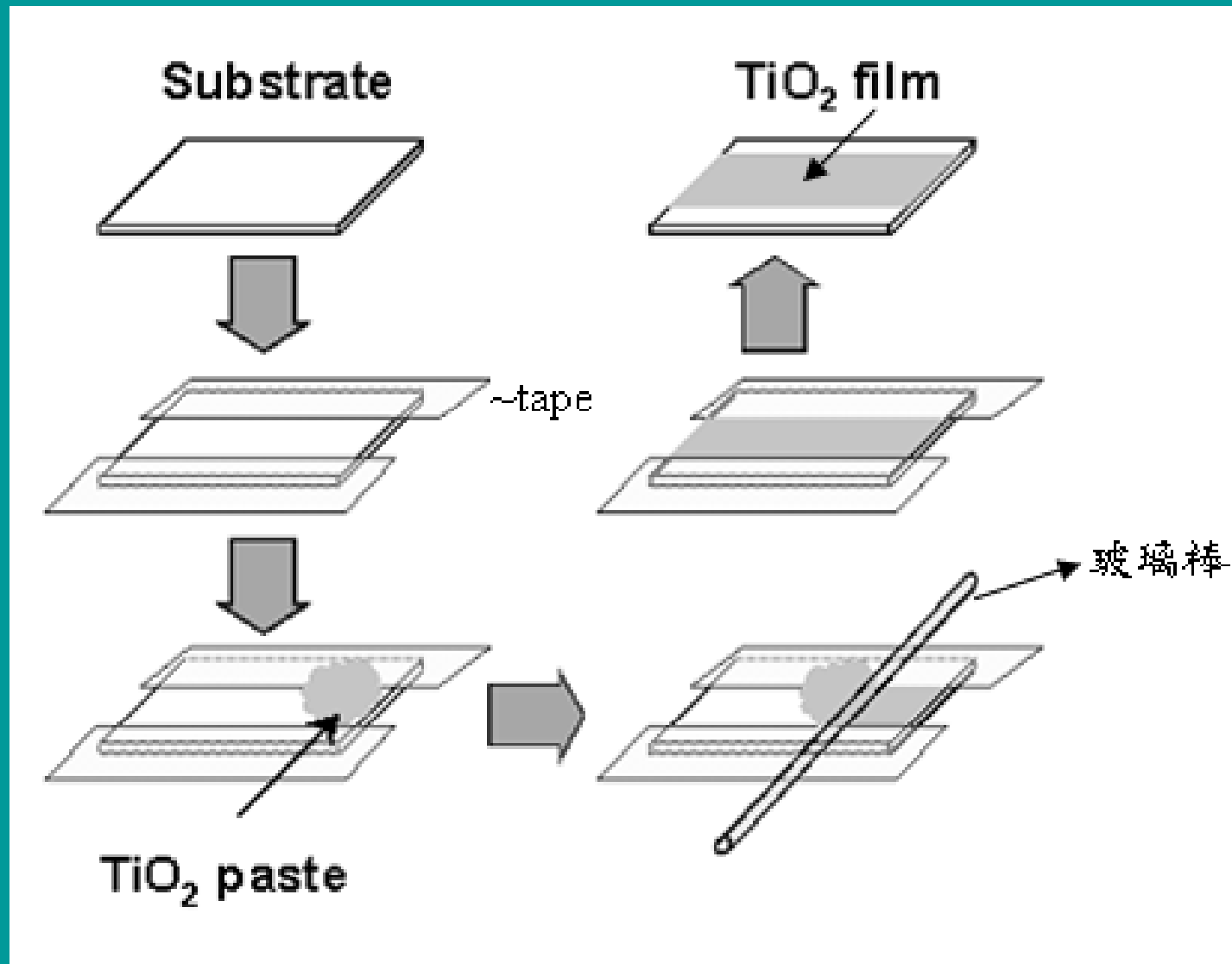
TiO_2 漿糊塗佈在ITO/PET ($0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$)

置於D.I. water 5min後，以60°C 烘乾12 h

浸置在N3 dye ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) 無水乙醇溶液,
以常溫, 24 h, 取出後再用無水乙醇清洗

二氧化鈦薄膜光電極

二氧化鈦光電極塗佈操作之示意圖



- 電解質的製備

電解質以0.1M LiI、0.05M I₂、0.6M DMPH、0.5M TBP溶入乙腈(Acetonitrile)中混和均勻完成。

- 濺鍍法製備白金電極

將FTO/glass or ITO/PET基材，利用離子式濺鍍儀(Ion-sputter)製作白金對應電極。使腔體真空度達到 1×10^{-4} bar，設定電流為20 mA，濺鍍時間為：2~10 min，此即完成濺鍍白金對應電極的製備工作。

- **電鍍法製備白金電極**

電鍍液：1~100 mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 10~100mM KCl +
1~100 ppm PEG 10000

被鍍物：FTO/glass ($8\Omega \text{ sq}^{-1}$) or ITO/PET ($15\Omega \text{ sq}^{-1}$)

參考電極：甘汞電極 (SCE, 三極式)

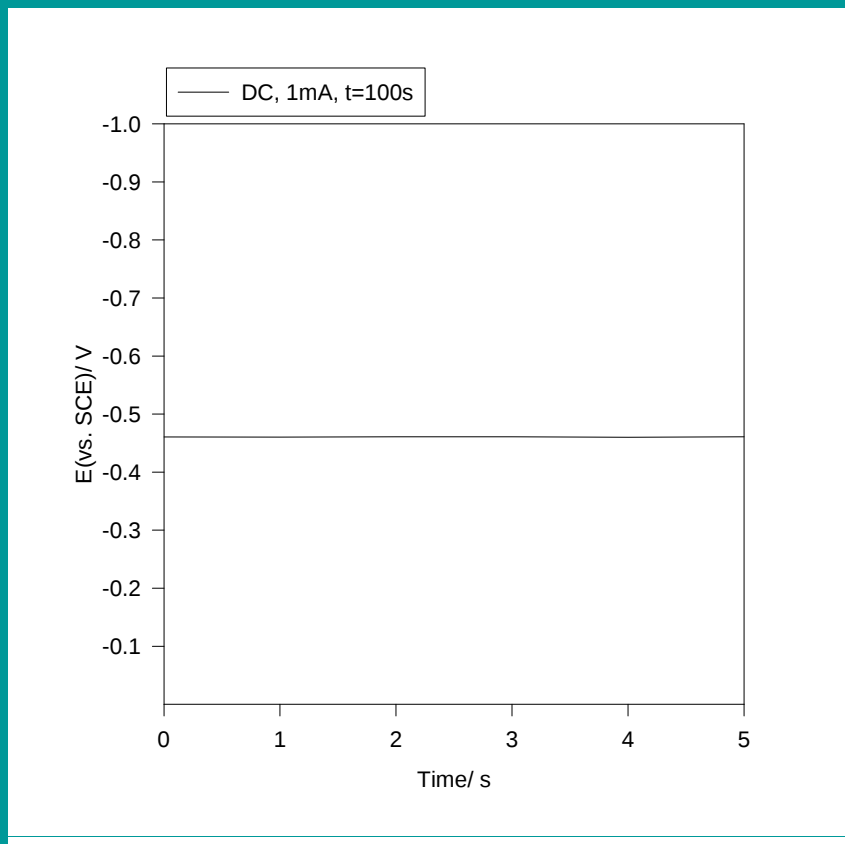
方法：直接電流電鍍 ($i_{\text{DC}}=1\sim5 \text{ mA cm}^{-2}$)

脈衝電流電鍍 ($i_{\text{PC}}=5\sim20 \text{ mA cm}^{-2}$)

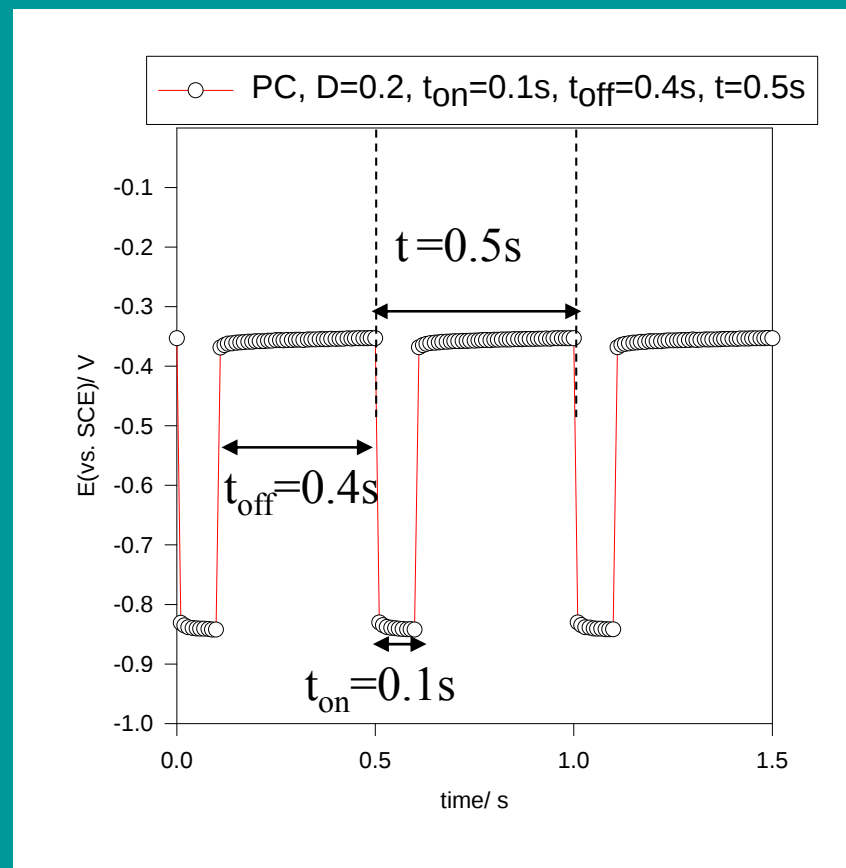
脈衝電鍍週期 ($D = 0.05\sim0.6$)

總庫倫量：50~300 mC cm^{-2} (FTO/glass : 6 cm^2)
(ITO/PET : 4 cm^2)

電鍍之電流波形變化示意圖



(a) 直流電鍍(DC)

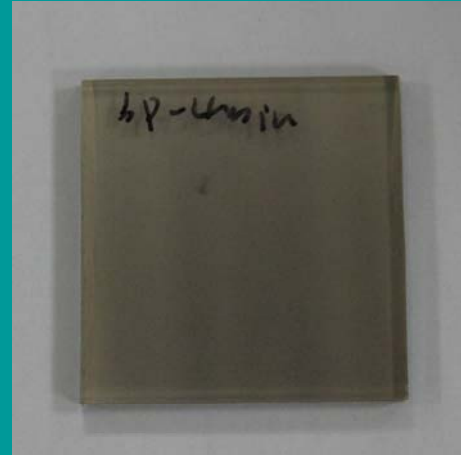


(b) 脈衝電鍍(PC)

以FTO/glass為基材之白金對應電極成品 ($A=3\times 3\text{ cm}^2$)



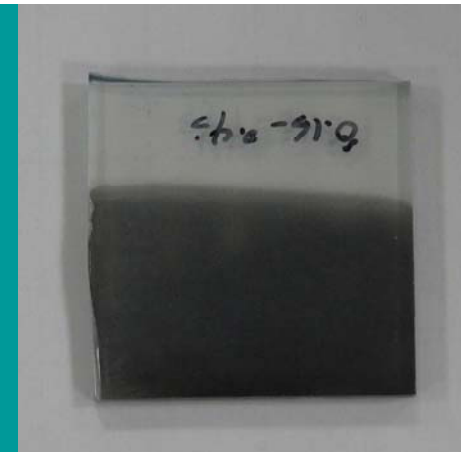
(a) FTO/glass基材



(b) 濺鍍白金電極($t=4\text{ min}$)

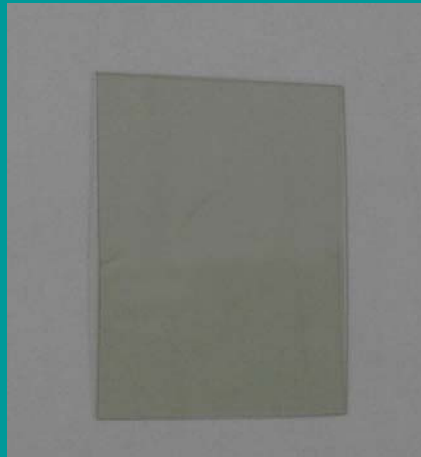


(c) 直流電鍍白金電極($Q=100\text{ mC}$)



(d) 脈衝電鍍白金電極(PC, $D=0.2$, $t_{\text{on}}=0.1\text{ s}$)

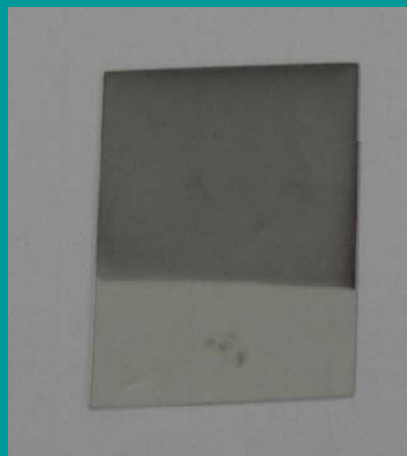
以ITO/PET為基材之白金對應電極成品 ($A=2\times 3\text{ cm}^2$)



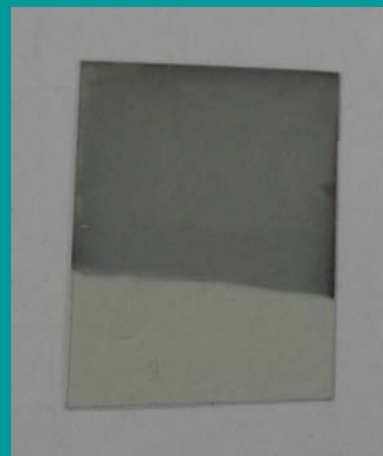
(a) ITO/PET 基材



(b) 濺鍍白金電極($t=4\text{ min}$)

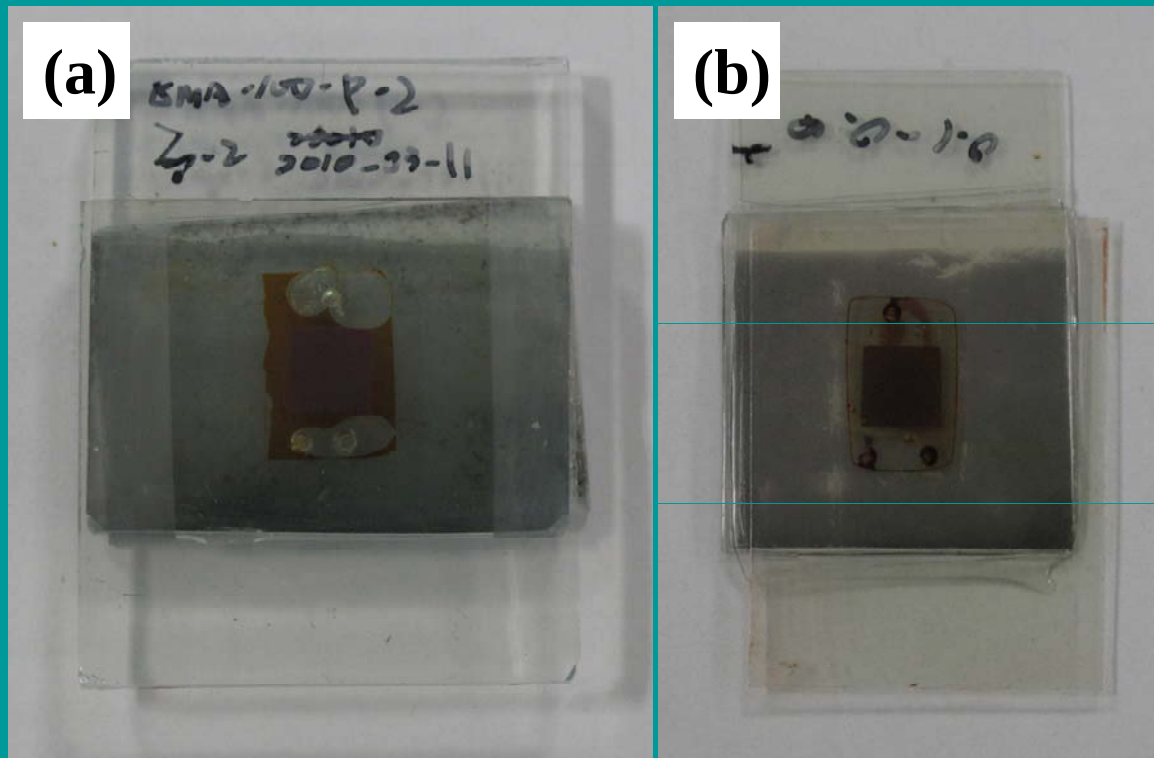


(c) 直流電鍍白金電極($Q=100\text{ mC}$)



(d) 脈衝電鍍白金電極(PC, $D=0.2$, $t_{\text{on}}=0.1\text{ s}$)

自製染料敏化太陽能電池的成品之示意圖($A=0.25\text{ cm}^2$)



(a)FTO/glass ; (b)ITO/PET

一.前言

二.文獻回顧及原理

三.實驗方法

四.結果與討論

五.結論

六.建議未來研究重點

四. 結果與討論

- 染料敏化太陽能電池之測試

- 白金對應電極之物性分析
ICP-OES 、 FPP 、 AFM

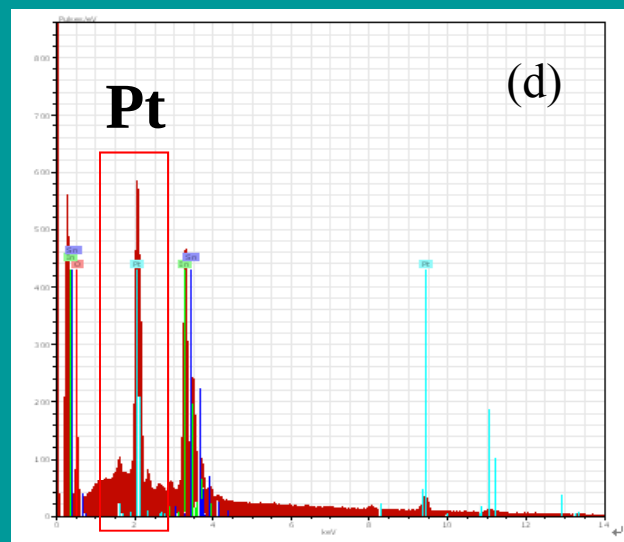
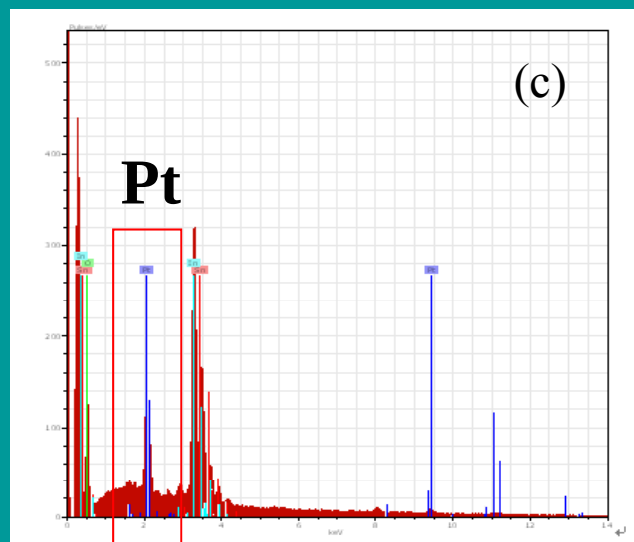
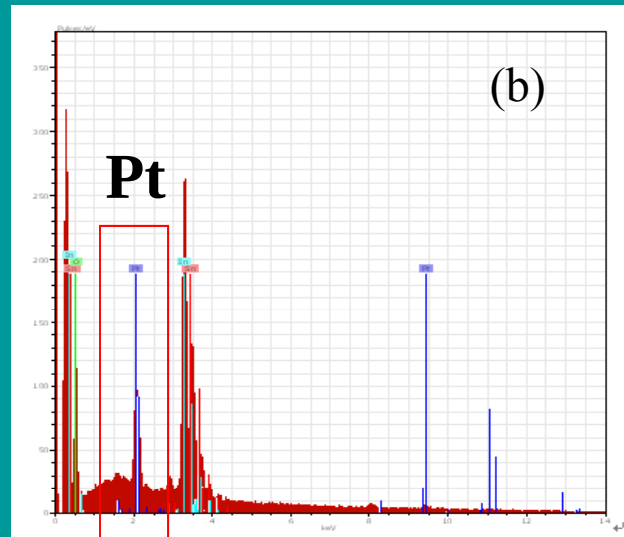
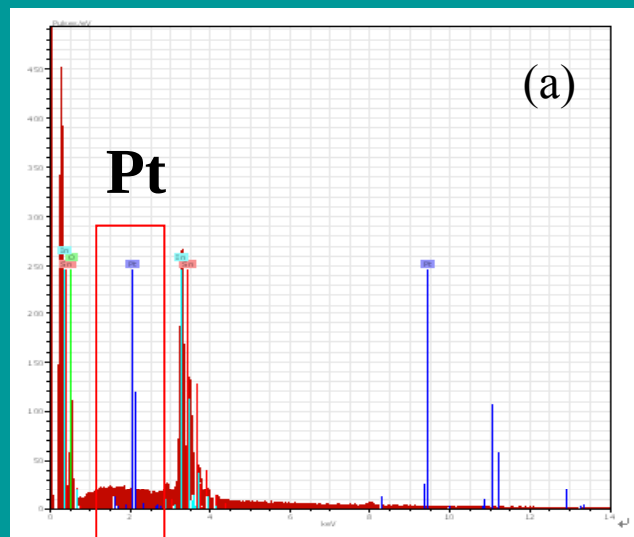
SEM/EDX 、

- 對稱性Pt電池的AC阻抗分析

- 白金對應電極之電催化分析

- 染料敏化太陽能電池之電性分析

4.1、白金對應電極之定性分析



Pt : 2.048、2.127、
9.442 (keV)

In : 3.287 (keV)

Sn : 3.444 (keV)

(a)ITO/PET

(b)SP, $t = 4$ min

(c)DC, 100 mC

(d)PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.1$ s

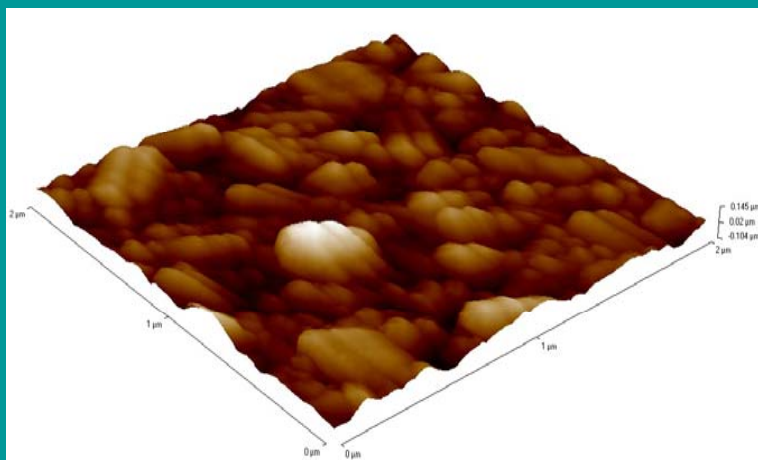
SEM/EDX：掃描式電子顯微鏡/能量散射光譜儀

4.2、以ITO/PET為基材-白金對應電極之鍍層的化學成份分析

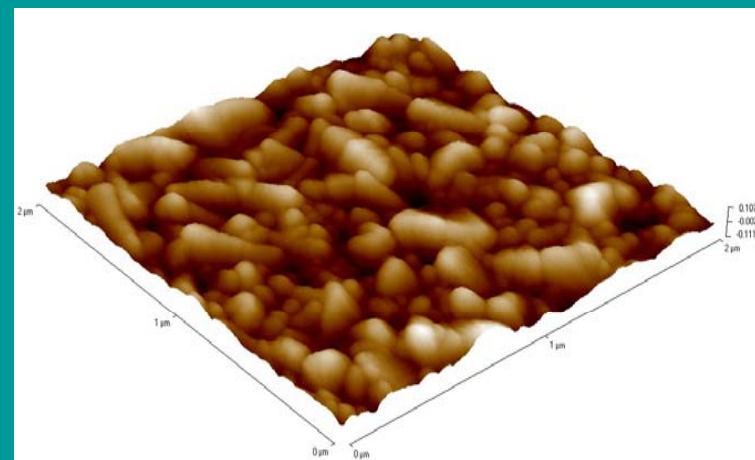
方法	DC法	PC ($t_{on} = 0.2s$)法			PC ($t_{on} = 0.1s$)法		
條件	100 mC	D = 0.1 t=2s	D = 0.2 t=1s	D = 0.4 t=0.5s	D = 0.1 t=1s	D = 0.2 t=0.5s	D = 0.4 t=0.25 s
Pt重量 理論 值 (μg)	☆50.5 0	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50
Pt重量 實際 值(μg)	22.29	22.10	29.84	4.17	14.82	30.10	4.57
電流 效率 (%)	* 44.13	43.76	59.08	8.25	29.34	59.60	9.03

ICP-OES：感應耦合電漿光譜儀

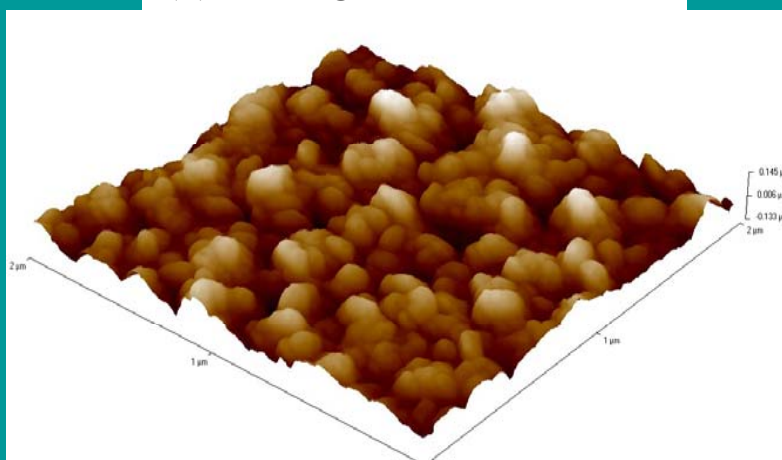
4.3、以FTO/glass為基材-白金對應電極之表面形態分析(1)



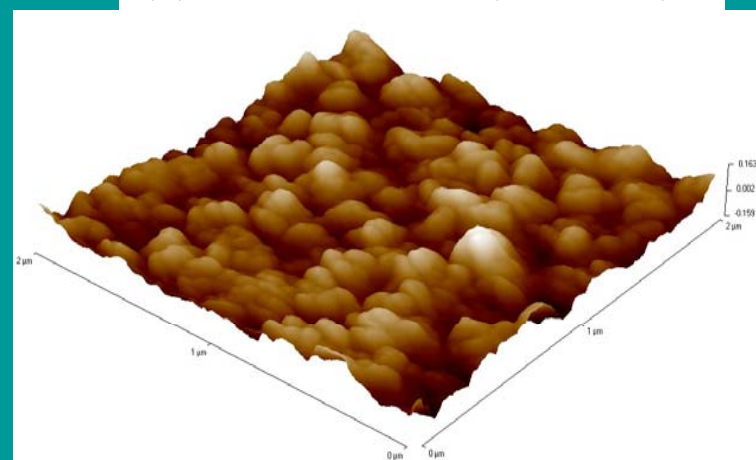
(a) FTO/glass基材



(b) 濺鍍白金電極($t=4$ min)

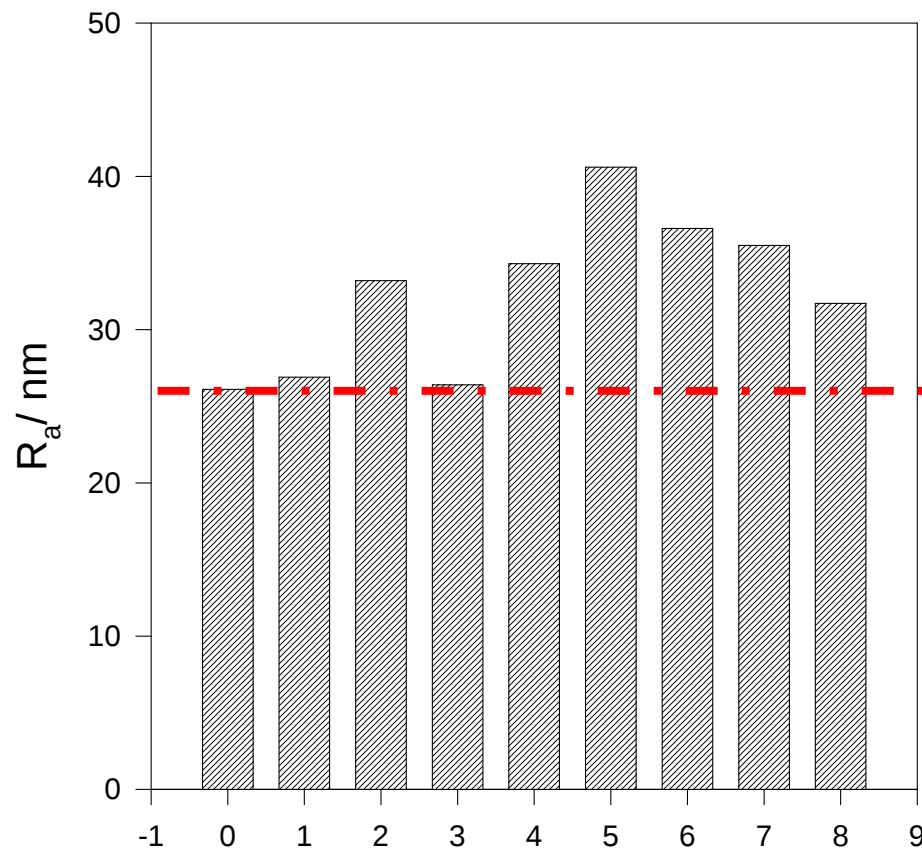


(c) 直流電鍍白金電極($Q=100$ mC)



(d) 脈衝電鍍白金電極(PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.1$ s)

4.3、以FTO/glass為基材-白金對應電極之表面粗糙度(R_a)比較分析(2)



0. FTO/glass

1. SP, $t=4$ min

2. DC, 1mA, $t=100$ s

3. PC, $D=0.1$, $t_{on}=0.2$

4. PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.2$

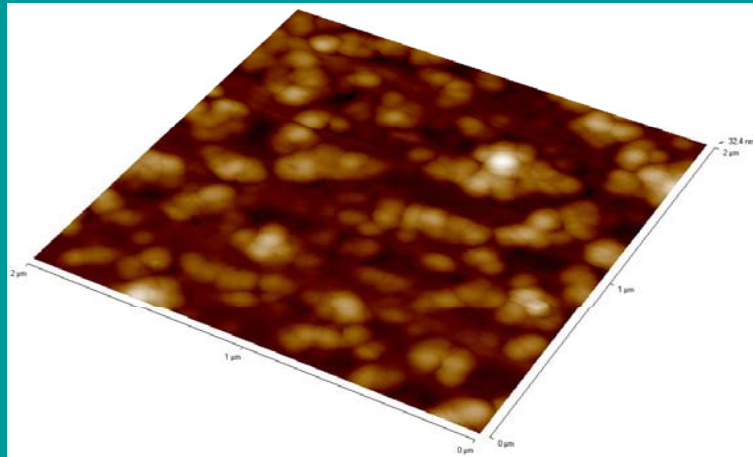
5. PC, $D=0.4$, $t_{on}=0.2$

6. PC, $D=0.1$, $t_{on}=0.1$

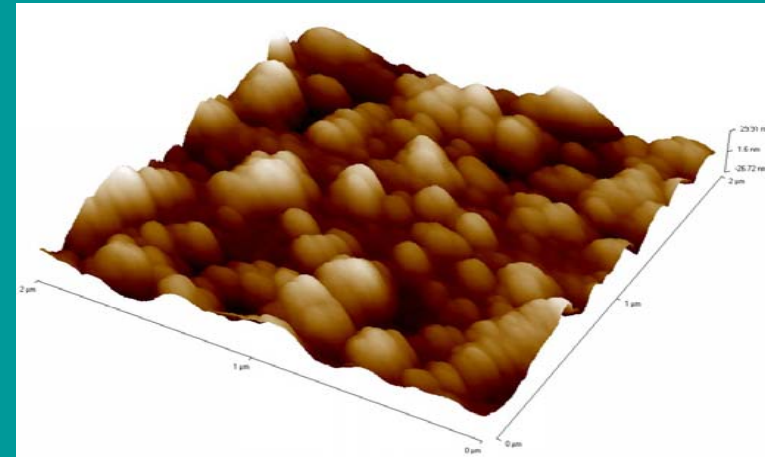
7. PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.1$

8. PC, $D=0.4$, $t_{on}=0.1$

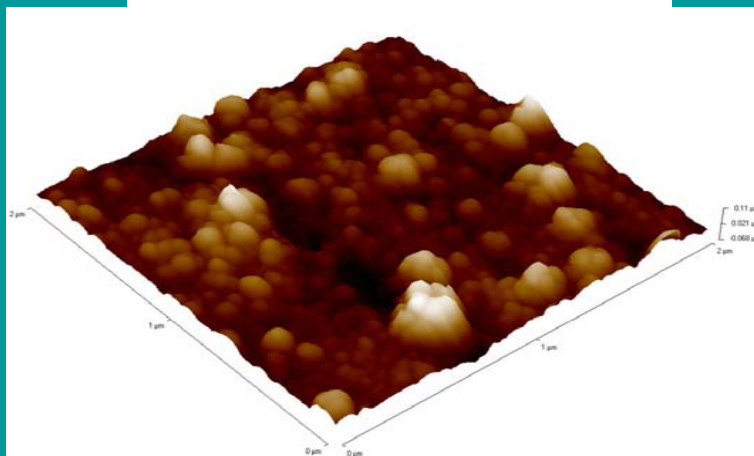
4.3、以ITO/PET為基材-白金對應電極之表面形態分析(3)



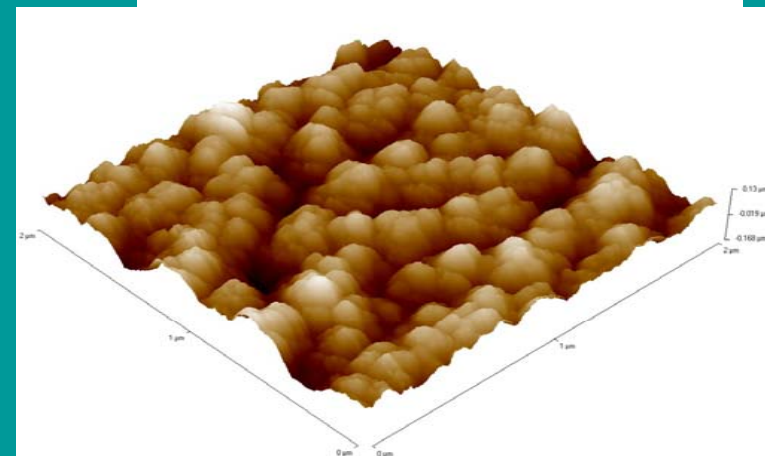
(a) ITO/PET基材



(b) 濺鍍白金電極($t=4$ min)

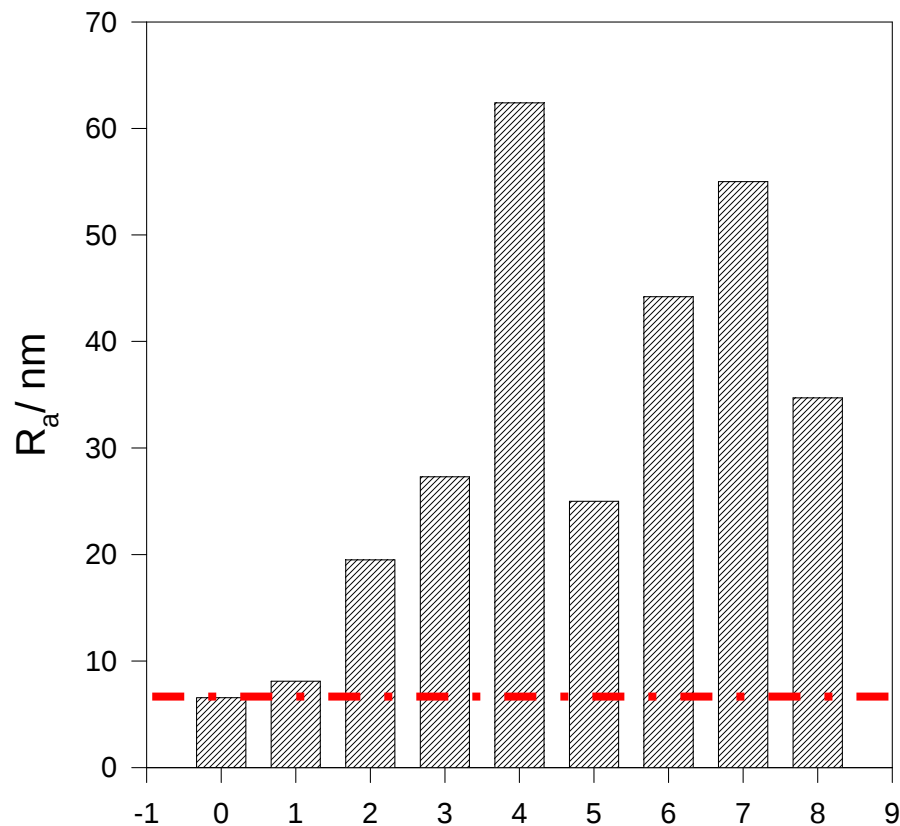


(c) 直流電鍍白金電極($Q=100$ mC)



(d) 脈衝電鍍白金電極(PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.1$ s)

4.3、以ITO/PET為基材-白金對應電極之表面粗糙度(R_a)比較分析(4)



0. ITO/PET

1. SP, $t=4$ min

2. DC, 1mA, $t=100$ s

3. PC, $D=0.1$, $t_{on}=0.2$ s

4. PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.2$ s

5. PC, $D=0.4$, $t_{on}=0.2$ s

6. PC, $D=0.1$, $t_{on}=0.1$ s

7. PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.1$ s

8. PC, $D=0.4$, $t_{on}=0.1$ s

4.4、白金對應電極之表面電阻率分析(1)

條件 參數	ITO/PE T	SP法				
		t=2 min	t=4 min	t=6 min	t=8 min	t=10 min
R_s / $\Omega \text{ sq}^{-1}$	15.62	15.20	15.41	16.42	17.32	19.82
薄膜厚度 / nm	0.00	12.5	25.0	37.5	50.0	62.5
ρ / $\Omega \cdot \text{cm}$	-	1.22×10^{-9}	6.16×10^{-8}	4.38×10^{-8}	3.46×10^{-8}	3.17×10^{-8}

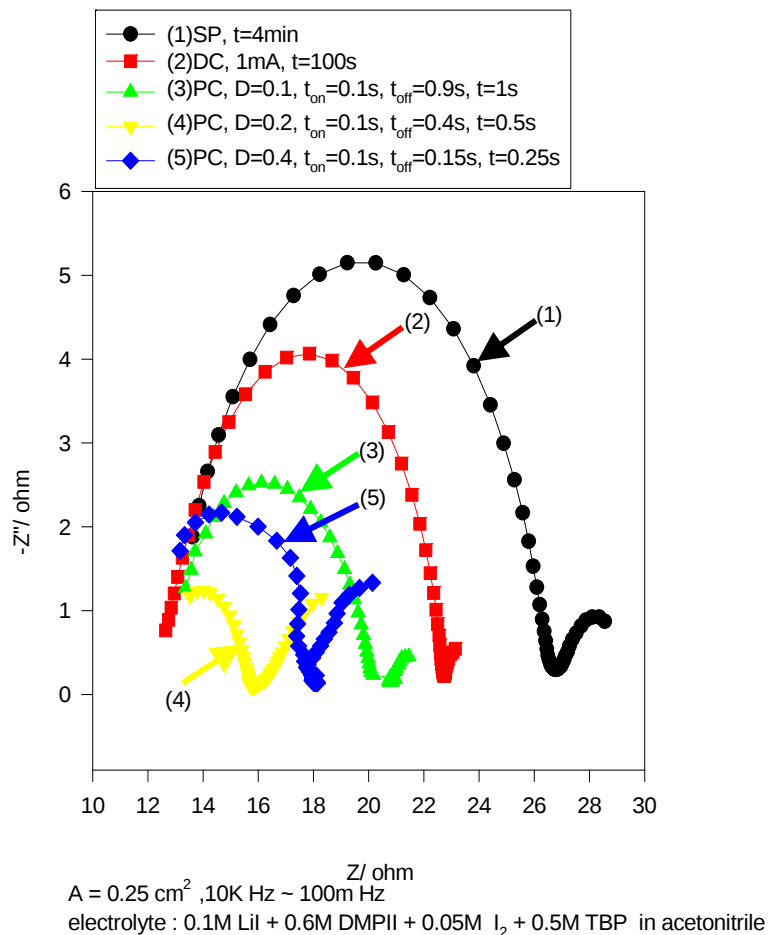
Pt理論導電率: $1.035 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})$

4.4、白金對應電極之表面電阻率分析(2)

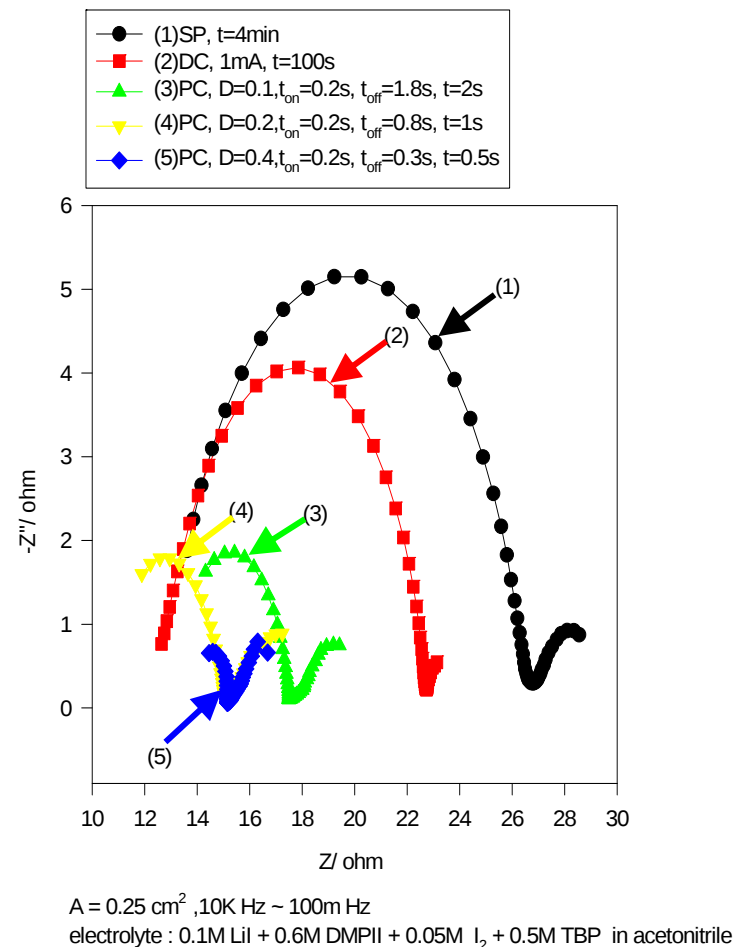
製備方法	DC法	PC ($t_{\text{on}} = 0.2\text{s}$)法			PC ($t_{\text{on}} = 0.1\text{s}$)法		
條件 參數	100 mC	D=0.1, t=2s	D=0.2, t=1s	D=0.4, t=0.5s	D=0.1, t=1s	D=0.2, t=0.5s	D=0.4, t=0.25s
R_s / Ωsq^{-1}	14.23	15.12	14.11	14.82	15.21	14.22	14.61
薄膜厚度 / nm	10.39	10.30	13.91	1.94	6.91	14.03	2.13
ρ / $\Omega \cdot \text{cm}$	1.37×10^{-9}	1.47×10^{-9}	1.01×10^{-9}	7.64×10^{-9}	2.20×10^{-9}	1.01×10^{-9}	6.86×10^{-9}

Pt理論導電率: $1.035 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})$

4.5、對稱性Pt電池的AC阻抗分析(1)

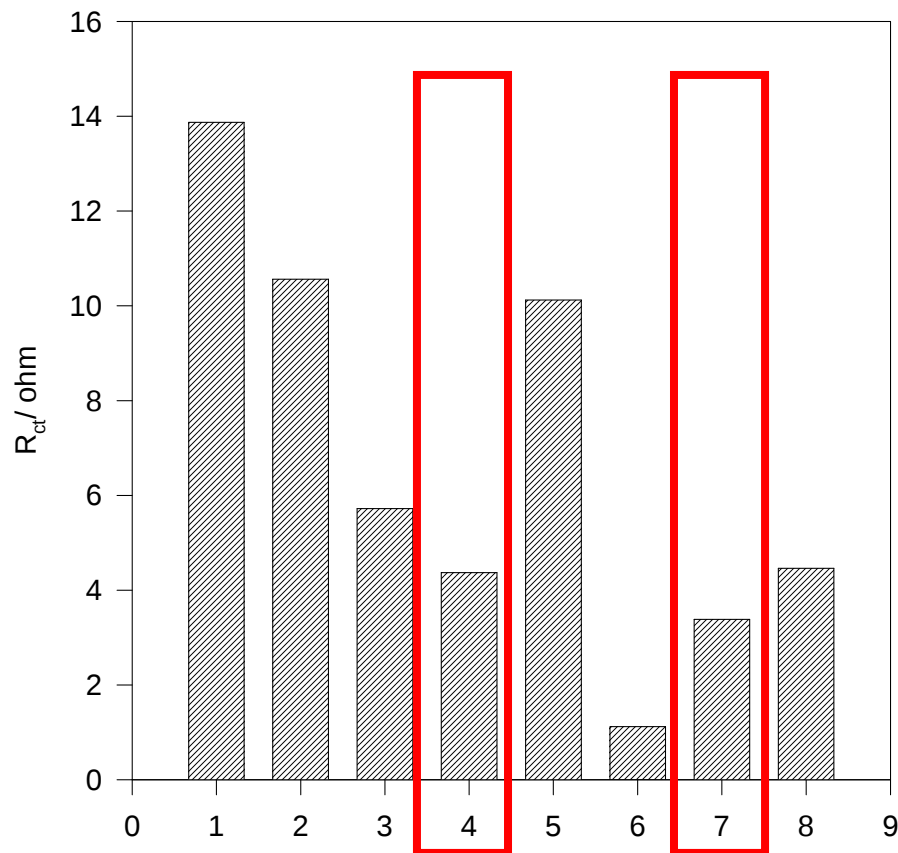


對稱性白金電池(在 $t_{\text{on}} = 0.1\text{s}$ 時)



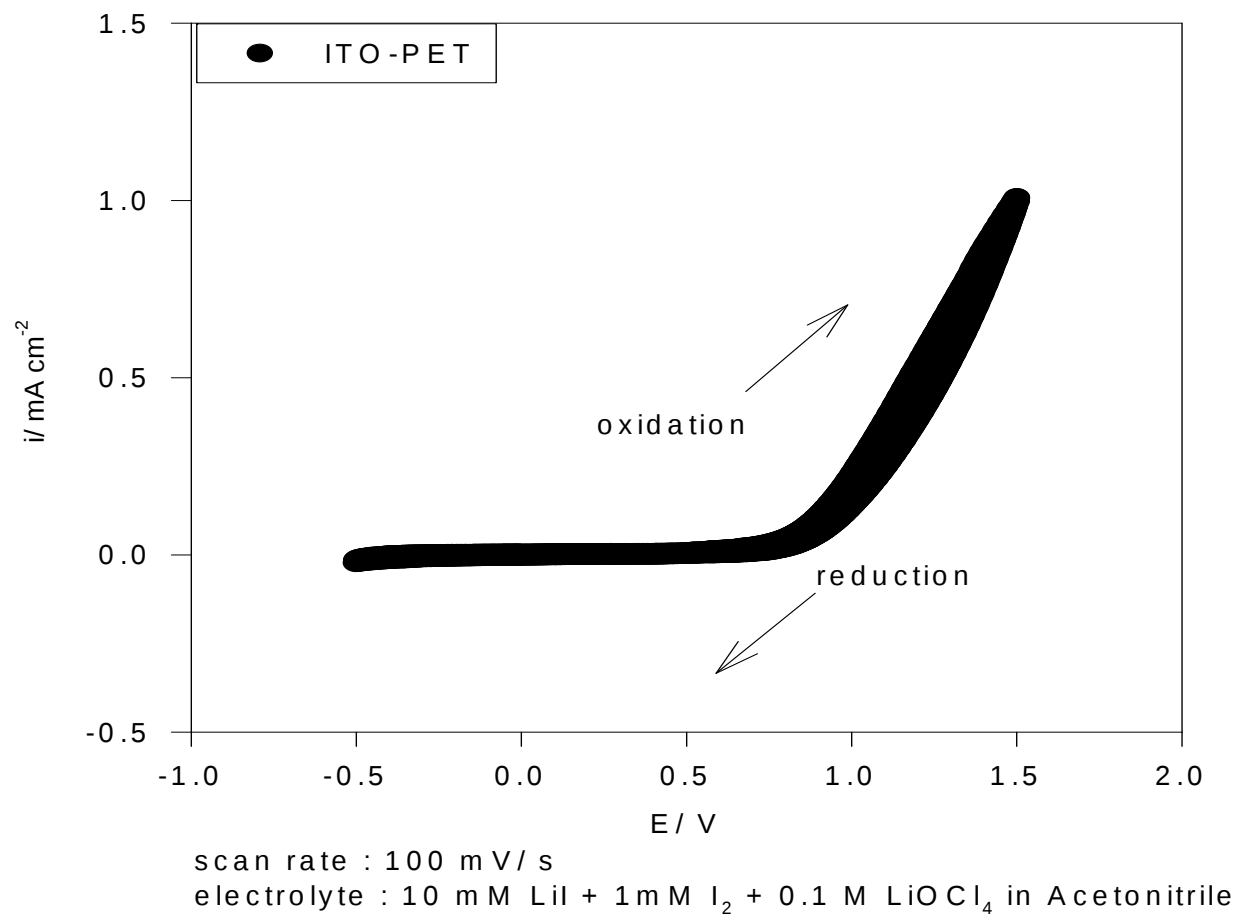
對稱性白金電池(在 $t_{\text{on}} = 0.2\text{s}$ 時)

4.5、對稱性Pt電池的AC阻抗分析(2)



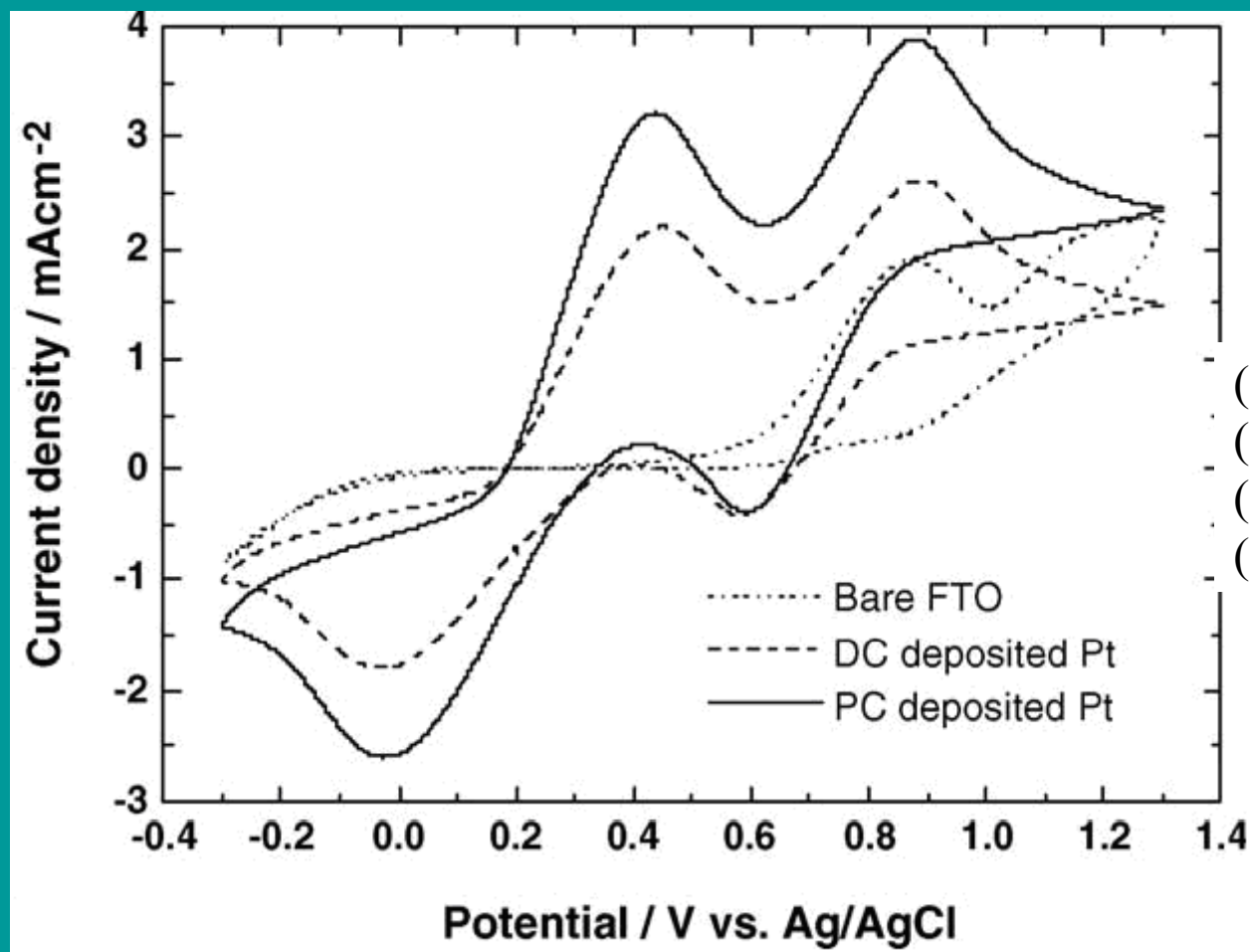
1. SP, $t = 4 \text{ min}$
2. DC, 1 mA , $t = 100 \text{ s}$
3. PC, $D = 0.1$, $t_{\text{on}} = 0.2 \text{ s}$
4. **PC, $D = 0.2$, $t_{\text{on}} = 0.2 \text{ s}$**
5. PC, $D = 0.4$, $t_{\text{on}} = 0.2 \text{ s}$
6. PC, $D = 0.1$, $t_{\text{on}} = 0.1 \text{ s}$
7. **PC, $D = 0.2$, $t_{\text{on}} = 0.1 \text{ s}$**
8. PC, $D = 0.4$, $t_{\text{on}} = 0.1 \text{ s}$

4.6、白金電極之電催化特性分析(1)



ITO-PET軟性基板

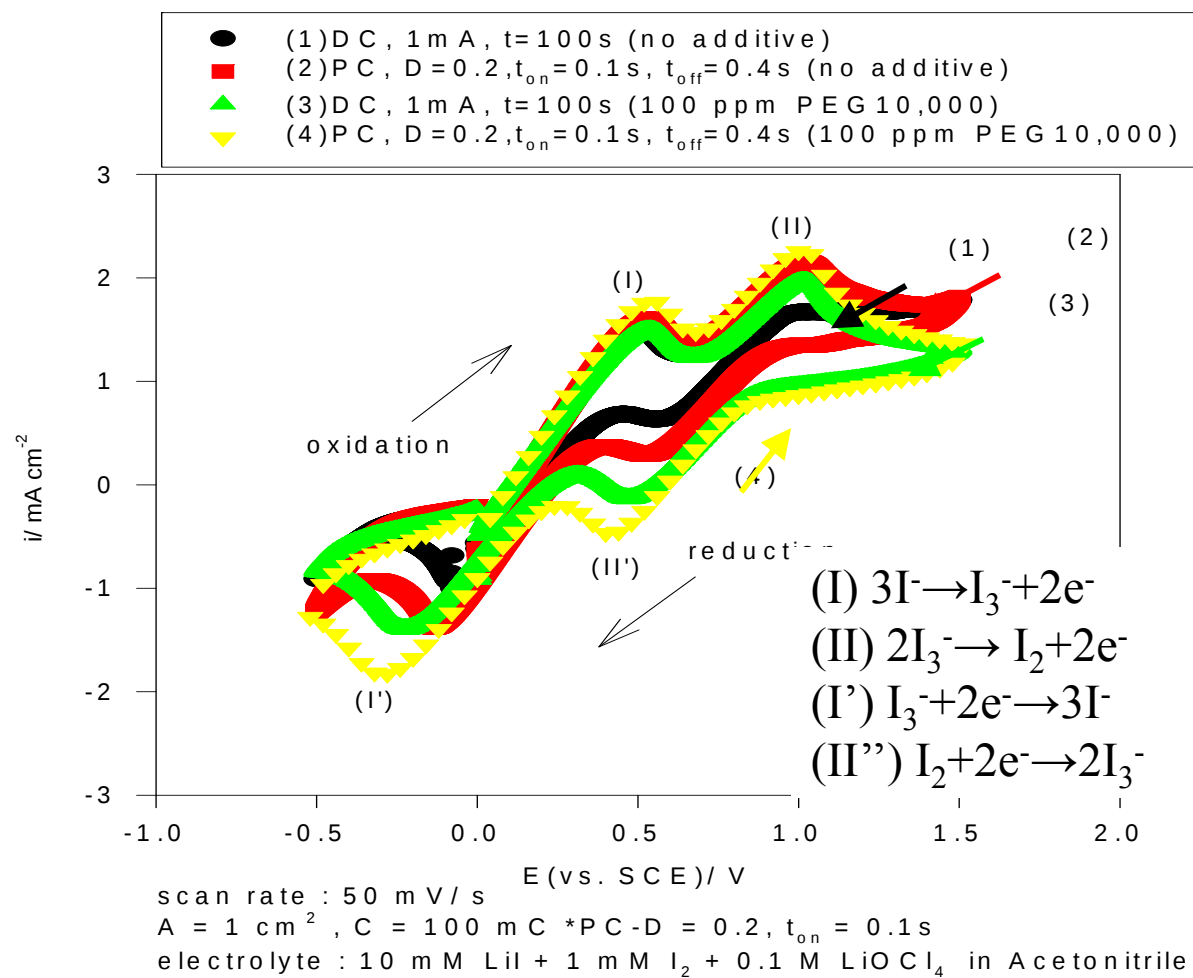
4.6、白金電極之電催化特性分析(2)



- (I) $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$
- (II) $2I_3^- \rightarrow I_2 + 2e^-$
- (I') $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$
- (II'') $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I_3^-$

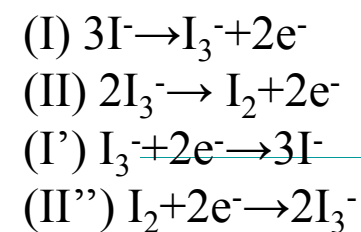
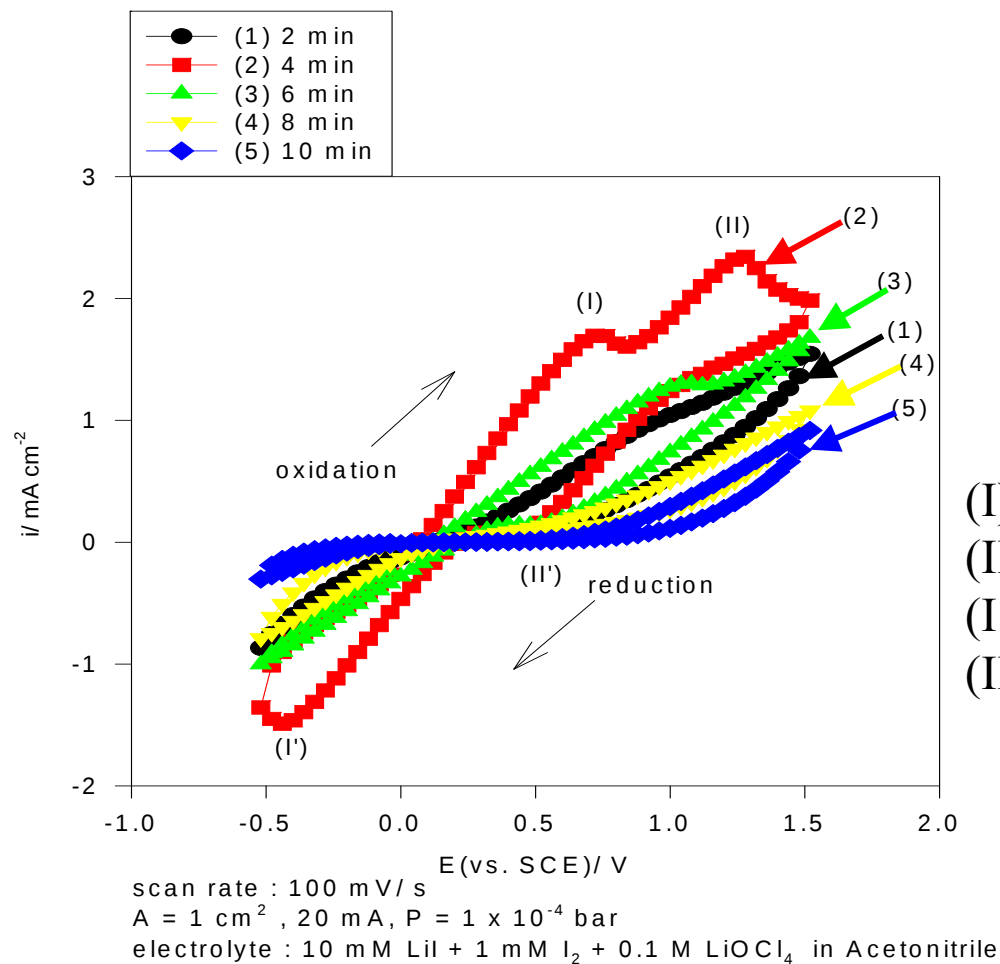
白金電極(I^-/I_3^- 離子的氧化還原對)之CV圖

4.6、白金電極之電催化特性分析(3)



電鍍白金對應電極有/無PEG 10,000

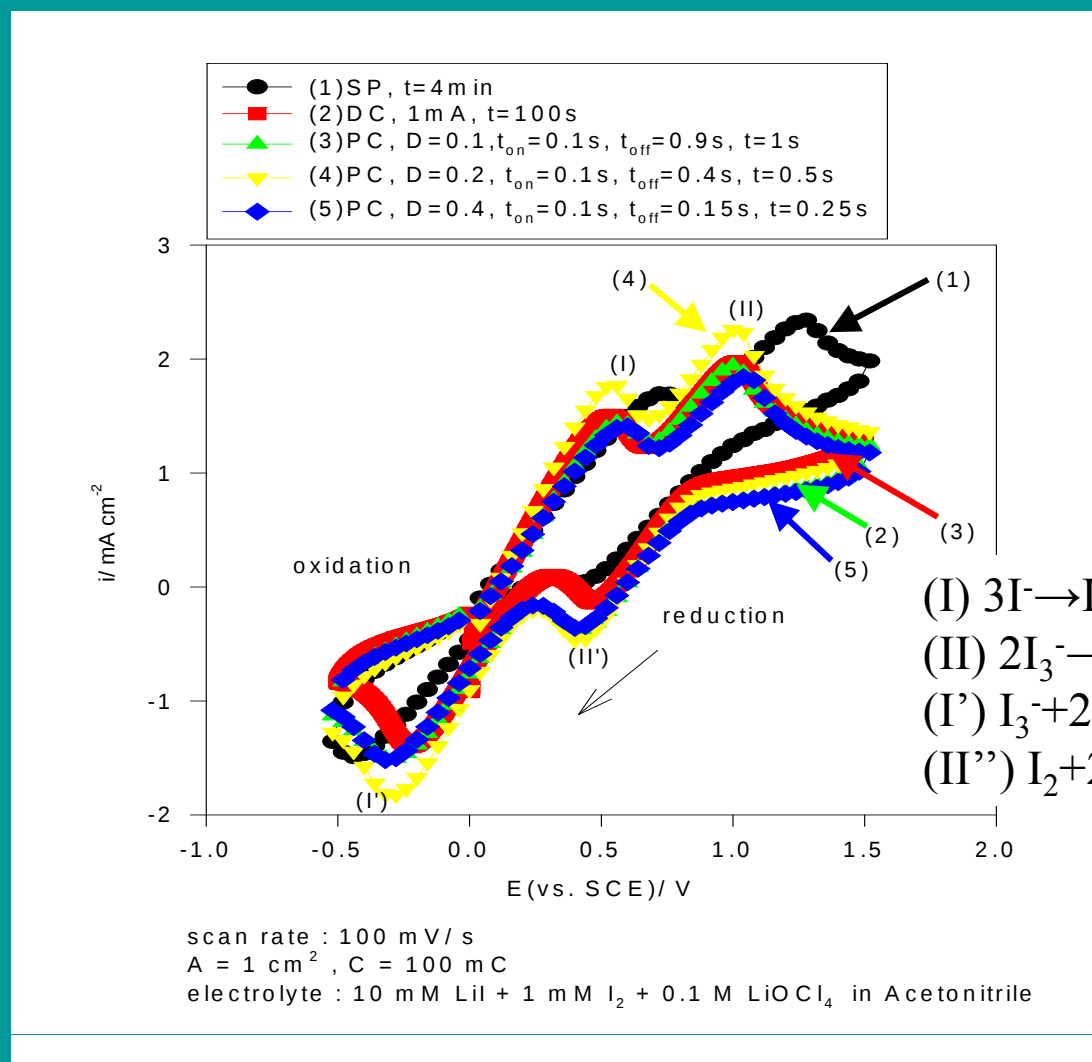
4.6、白金電極之電催化特性分析(4)



CV：循環伏安法

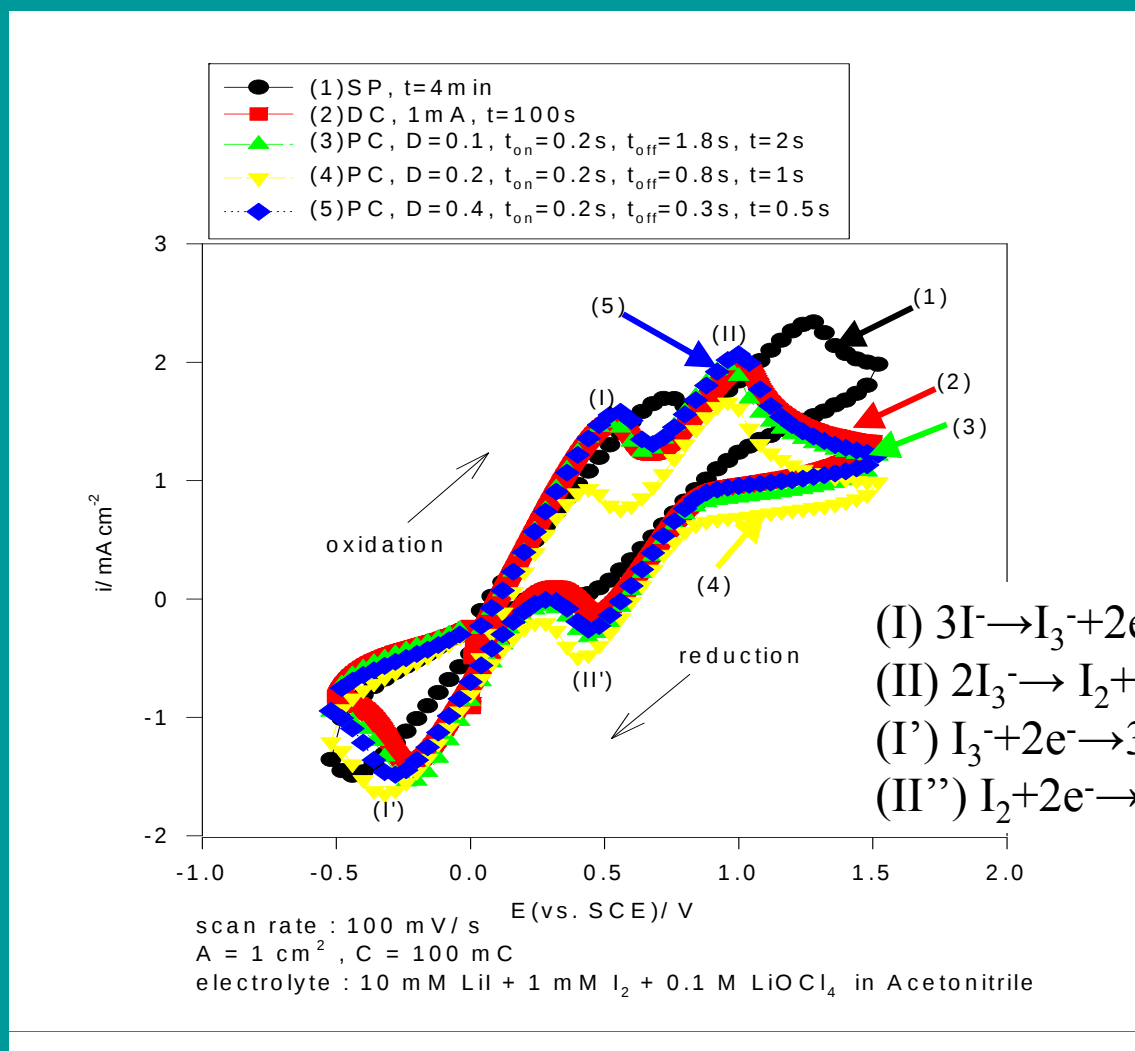
濺鍍白金對應電極

4.6、白金電極之電催化特性分析(5)



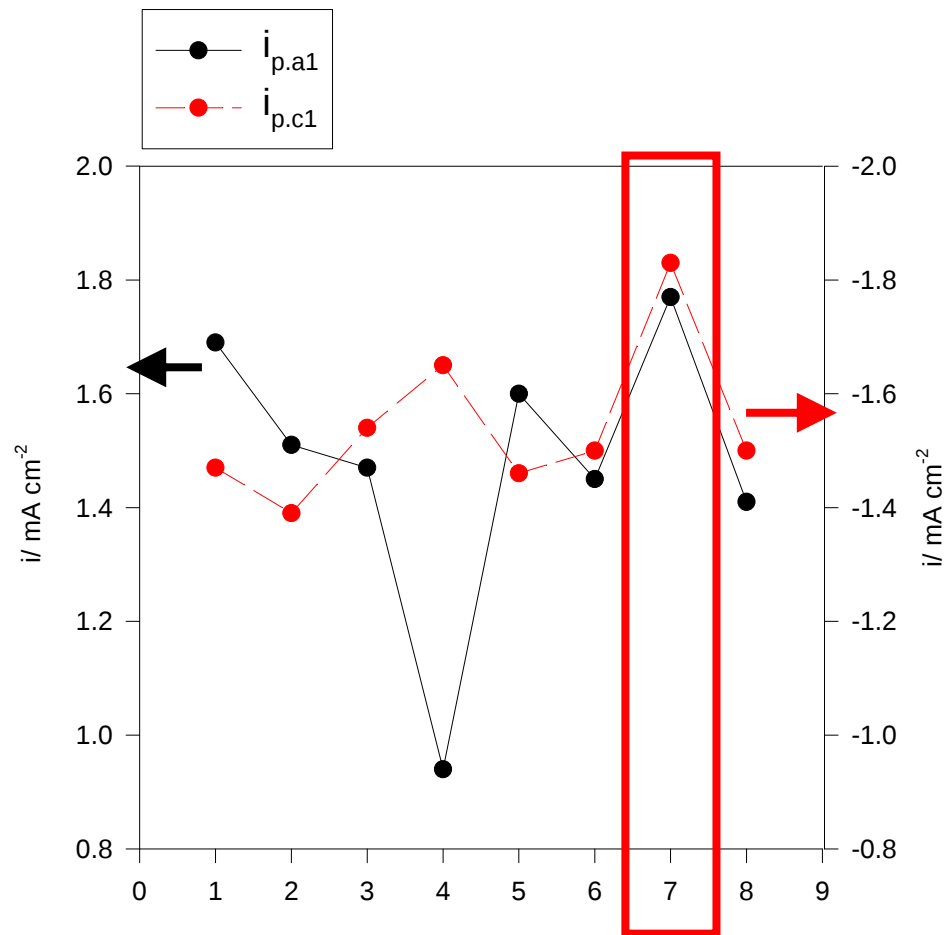
電鍍白金電極之CV圖 ($t_{\text{on}} = 0.1 \text{ s}$ 時)

4.6、白金電極之電催化特性分析(6)



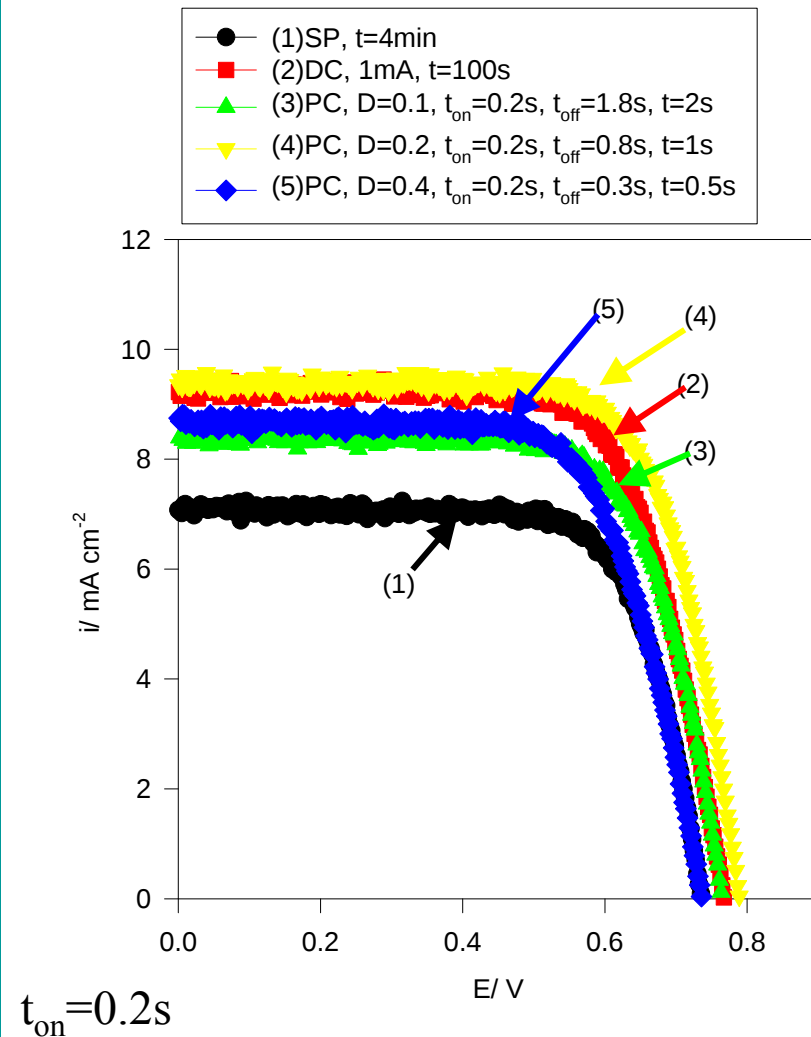
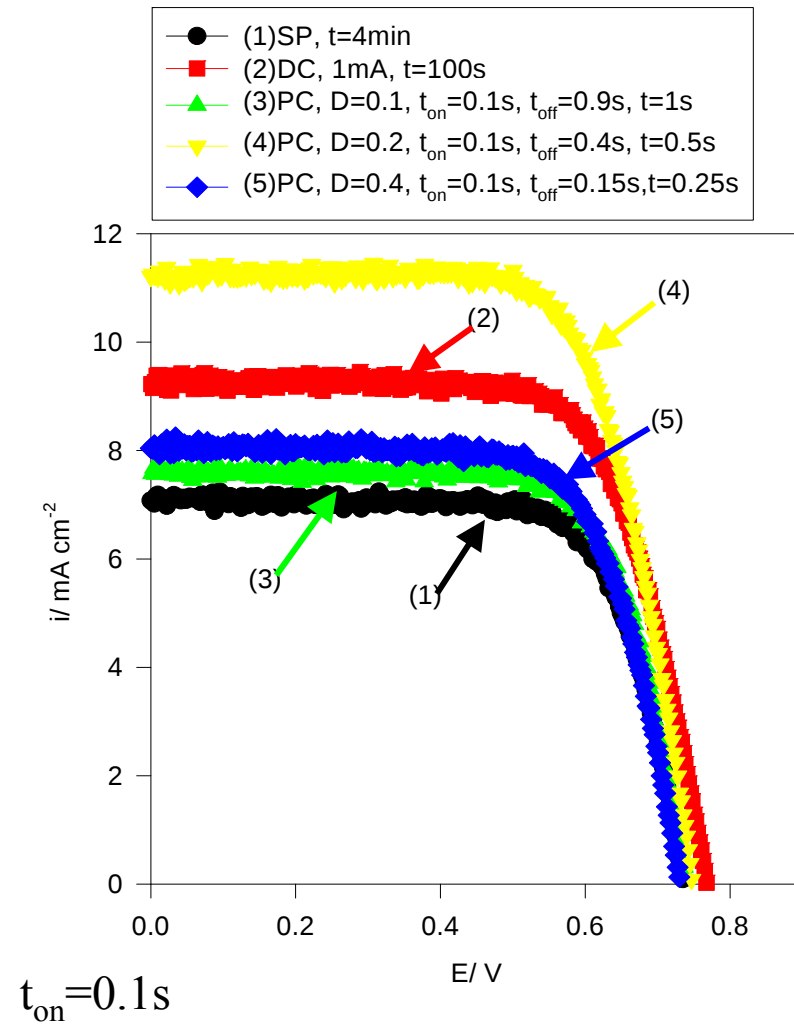
電鍍白金電極之CV圖 ($t_{\text{on}} = 0.2 \text{ s}$ 時)

4.6、白金電極之電催化特性分析(7)

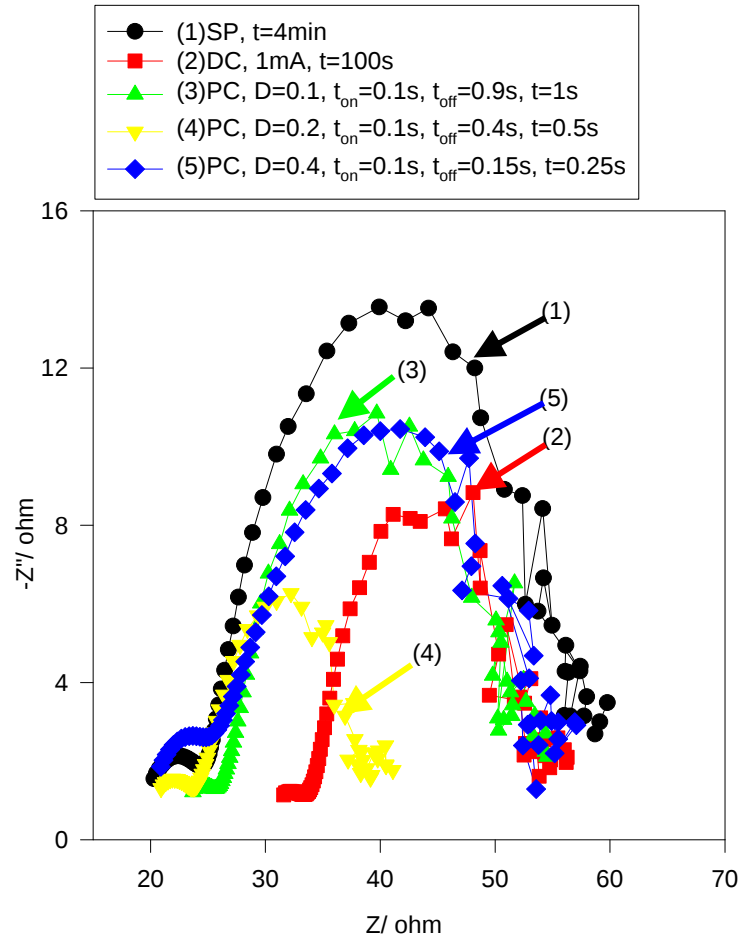


1. SP, $t = 4$ min
2. DC, 1mA, $t = 100$ s
3. PC, $D=0.1$, $t_{on}=0.2$ s
4. PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.2$ s
5. PC, $D=0.4$, $t_{on}=0.2$ s
6. PC, $D=0.1$, $t_{on}=0.1$ s
- 7. PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.1$ s**
8. PC, $D=0.4$, $t_{on}=0.1$ s

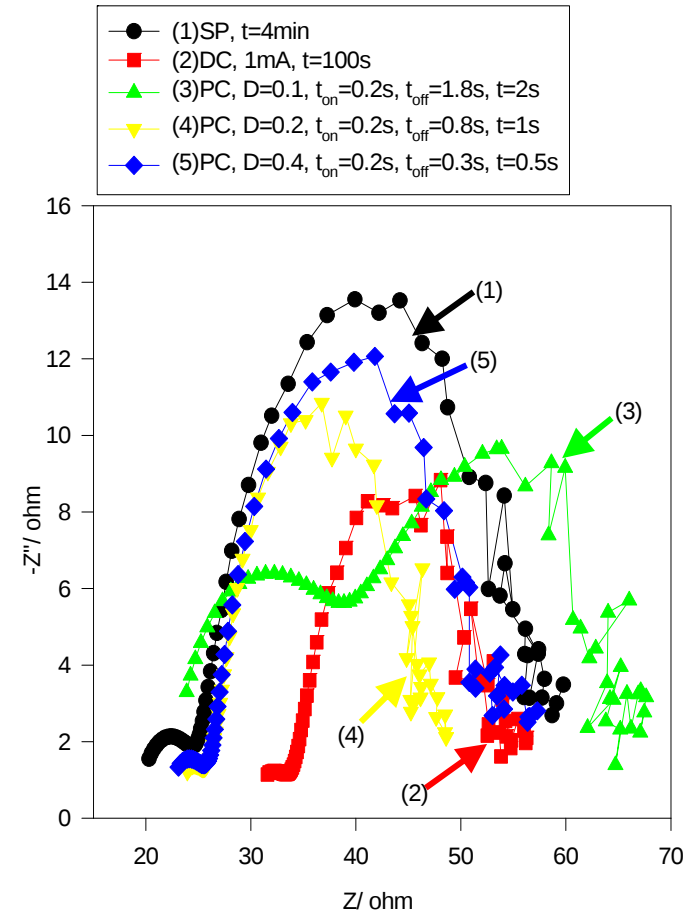
4.7、以FTO/glass為基材-DSSC光電轉換效率之I-V比較分析(1)



4.7、以FTO/glass為基材- DSSC光電轉換效率之AC阻抗分析(2)

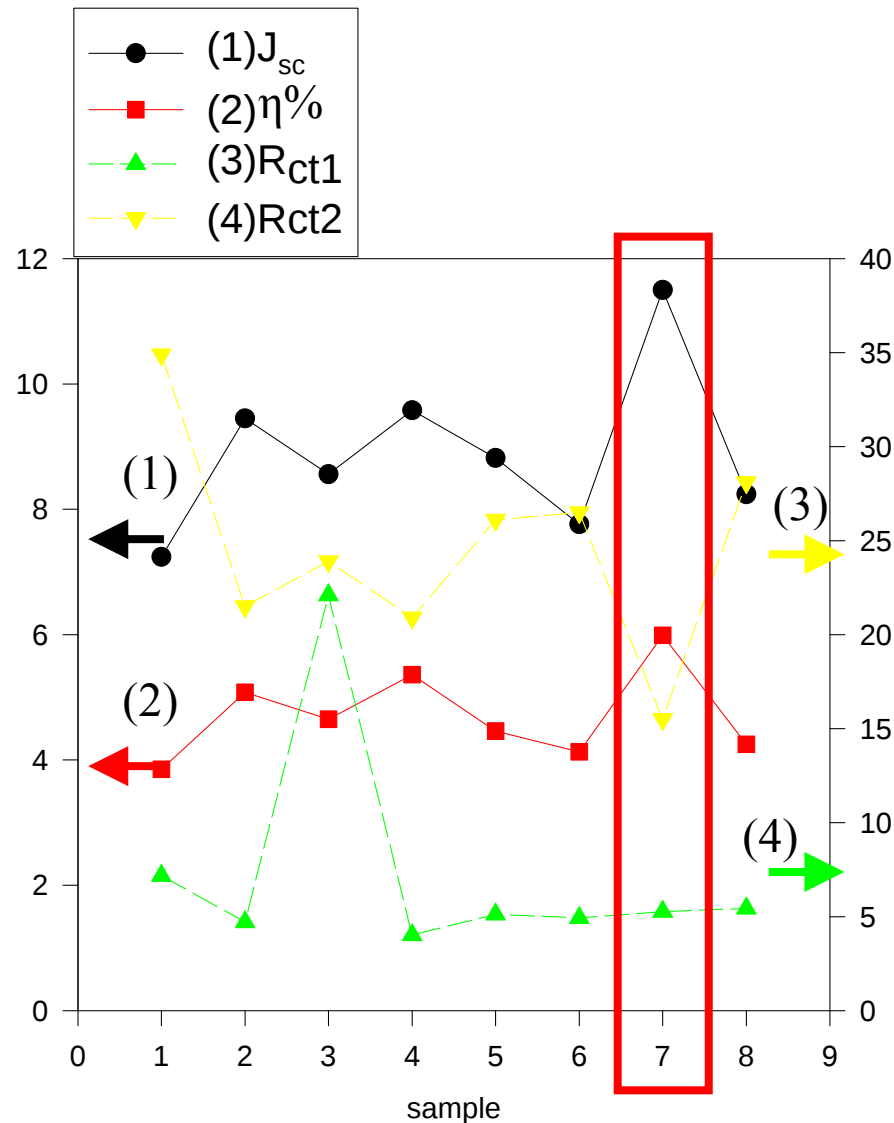


$A = 0.25 \text{ cm}^2$, $10\text{K Hz} \sim 100\text{m Hz}$
 electrolyte : $0.1\text{M LiI} + 0.6\text{M DMPII} + 0.05\text{M I}_2 + 0.5\text{M TBP}$ in acetonitrile



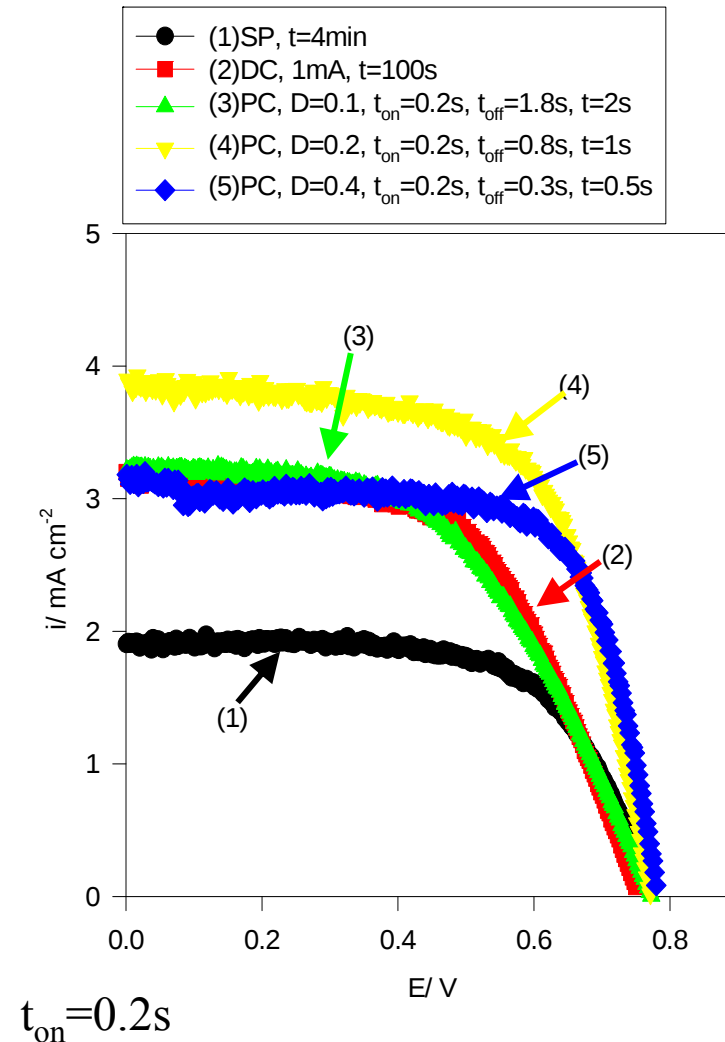
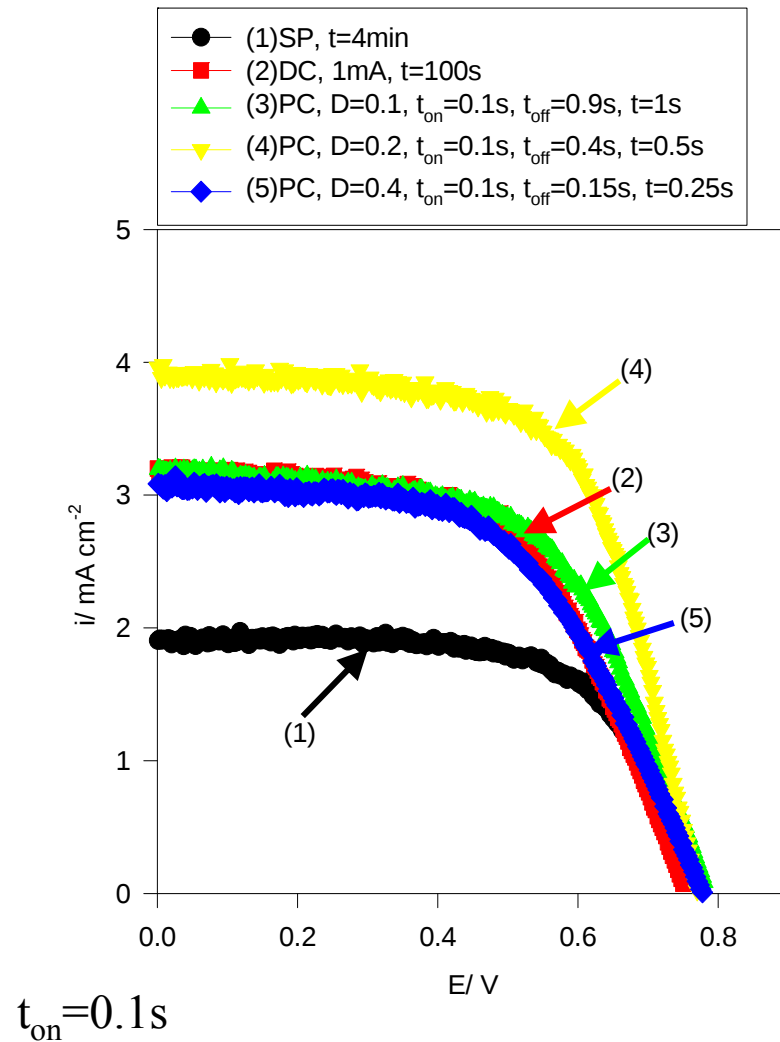
$A = 0.25 \text{ cm}^2$, $10\text{K Hz} \sim 100\text{m Hz}$
 electrolyte : $0.1\text{M LiI} + 0.6\text{M DMPII} + 0.05\text{M I}_2 + 0.5\text{M TBP}$ in acetonitrile

4.7、以FTO/glass為基材- DSSC光電轉換效率之分析(3)

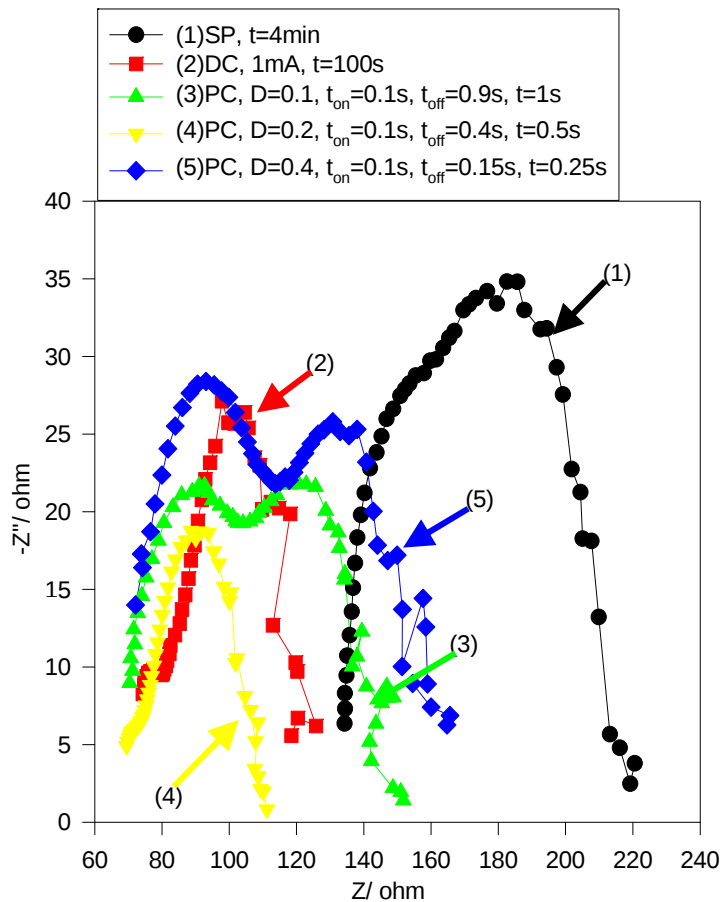


1. SP, $t = 4$ min
2. DC, 1mA, $t = 100$ s
3. PC, $D = 0.1$, $t_{on} = 0.2$ s
4. PC, $D = 0.2$, $t_{on} = 0.2$ s
5. PC, $D = 0.4$, $t_{on} = 0.2$ s
6. PC, $D = 0.1$, $t_{on} = 0.1$ s
- 7. PC, $D = 0.2$, $t_{on} = 0.1$ s**
8. PC, $D = 0.4$, $t_{on} = 0.1$ s

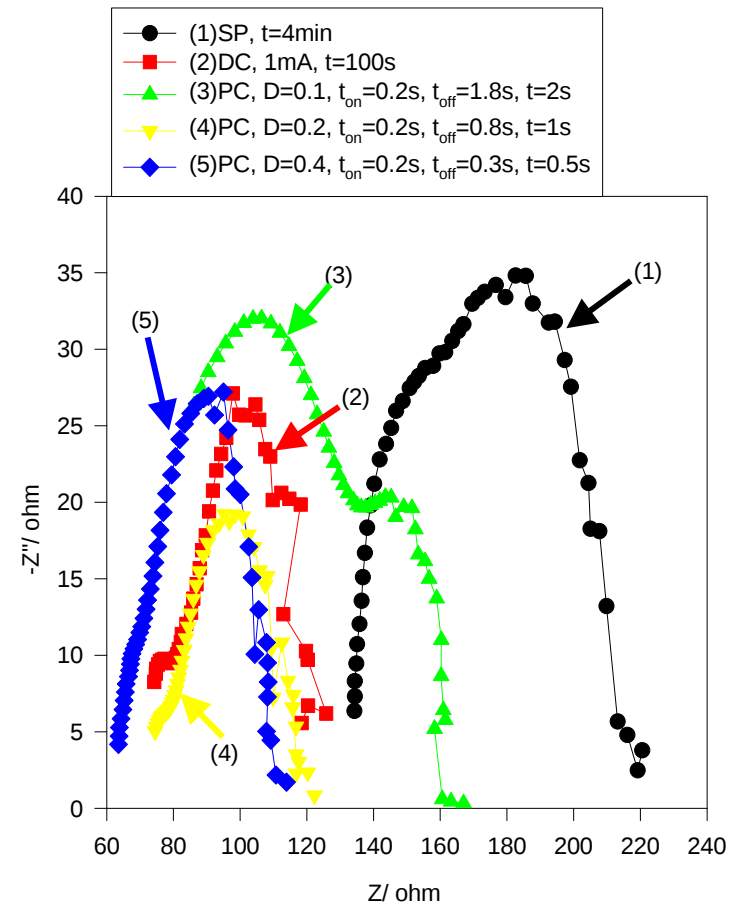
4.7、以ITO/PET為基材-DSSC光電轉換效率之I-V比較分析(4)



4.7、以ITO/PET為基材-DSSC光電轉換效率之AC阻抗分析(5)

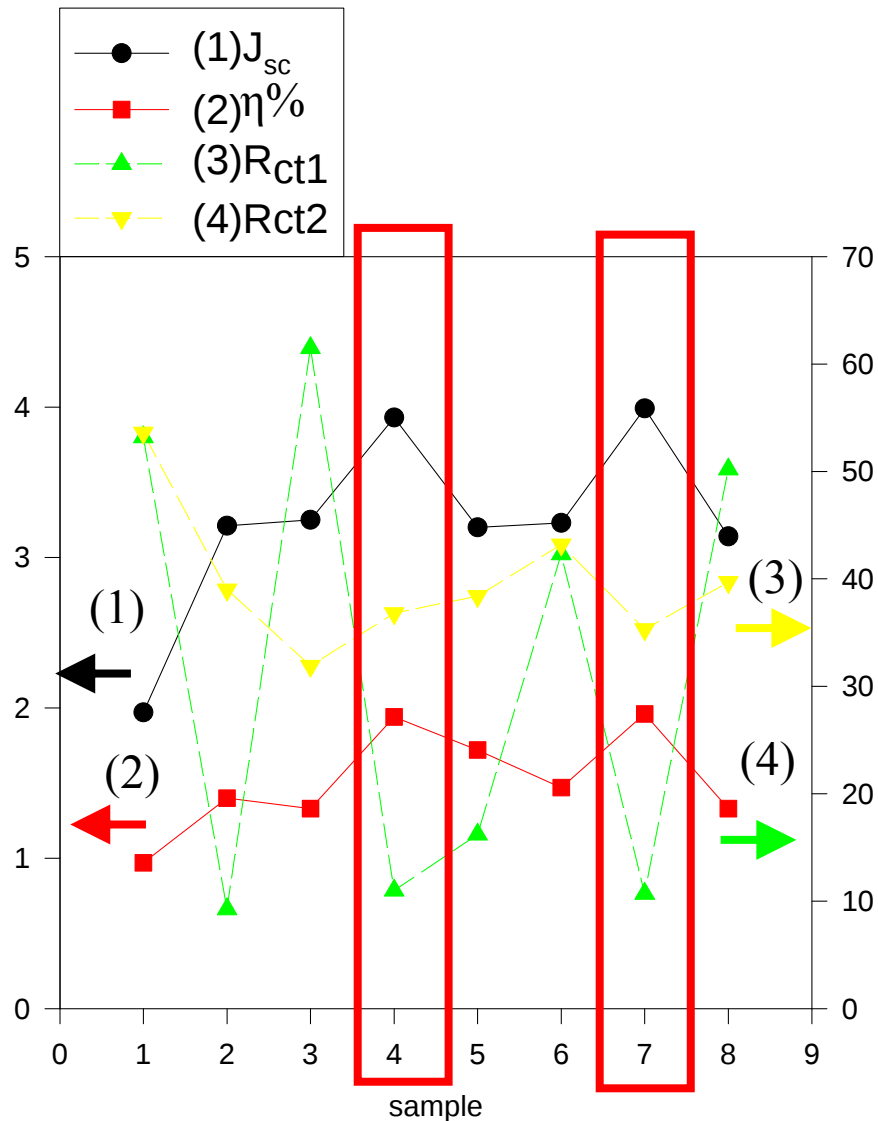


$A = 0.25\text{ cm}^2$, $10\text{K Hz} \sim 100\text{m Hz}$
 electrolyte : $0.1\text{M LiI} + 0.6\text{M DMPII} + 0.05\text{M I}_2 + 0.5\text{M TBP}$ in acetonitrile



$A = 0.25\text{ cm}^2$, $10\text{K Hz} \sim 100\text{m Hz}$
 electrolyte : $0.1\text{M LiI} + 0.6\text{M DMPII} + 0.05\text{M I}_2 + 0.5\text{M TBP}$ in acetonitrile

4.7、以ITO/PET為基材-DSSC光電轉換效率之分析(6)



1. SP, $t = 4$ min
2. DC, 1mA, $t = 100$ s
3. PC, $D=0.1$, $t_{on}=0.2$ s
- 4. PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.2$ s**
5. PC, $D=0.4$, $t_{on}=0.2$ s
6. PC, $D=0.1$, $t_{on}=0.1$ s
- 7. PC, $D=0.2$, $t_{on}=0.1$ s**
8. PC, $D=0.4$, $t_{on}=0.1$ s

一.前言

二.文獻回顧及原理

三.實驗方法

四.結果與討論

五.結論

六.建議未來研究重點

5.1、結論(1)

1. 電鍍過程中會有**氫氣**的產生，使氫氣在表面所堆積也會嚴重影響白金電鍍的品質，同時也會造成白金電鍍層分佈不均勻，也有可能造成短路之情形發生。
2. 以ITO/PET為基材，使用不同製備方法製備白金電極，結果發現表面電阻無法下降，原因為Pt不易附著在ITO上。
3. 添加PEG有機添加劑，有效提昇Pt電極的氧化/還原(I^-/I_3^-)可逆性，主要是**Pt比表面積增加**；但添加有機添加劑會造成氧化/還原電位差較大，使得Pt在電鍍時較不易沈積在基材上，造成電流效率下降。

5.2、結論(2)

4. 濺鍍的Pt電極對(I⁻/I₃⁻)離子的還原電催化能力最差，而直流電鍍次之。而在脈衝電鍍以D=0.2, t_{on}=0.1s時對I⁻/I₃⁻離子的氧化還原能力最佳。
5. 當使用FTO/glass為基材所製備的DSSC全電池，其實驗結果發現以PC, D=0.2, t_{on} = 0.1s, t_{off} = 0.4s為最佳，而全電池電性為J_{sc} = 11.5 mA cm⁻²、η = 5.99 %。
6. 當使用ITO/PET為基材所製備的DSSC全電池，其實驗結果發現以PC, D=0.2, t_{on} = 0.1s, t_{off} = 0.4s為最佳，而全電池電性為J_{sc} = 3.99 mA cm⁻²、η% = 1.96 %。

5.3、結論(3)

7. 由以上結果得知使用FTO/glass或ITO/PET為基材製備的DSSC全電池，以脈衝電鍍法所製備的白金電極，電鍍條件以 $D=0.2$, $t_{on}=0.1s$,為最佳。原因為鍍層之Pt不僅顆粒較小、較為平坦、表面積較大、鍍量較多，使得對 I^-/I_3^- 離子的氧化還原能力較強、電子傳遞速度較快、界面電阻較低，竟而提昇DSSC之效率。

六.未來研究重點

1. 白金對ITO/PET基材附著性較差，需要在電鍍液中添加其於材料(碳...等)或使用金屬材料作為中間層，增加其附著性，使電阻有效的降低。
2. 以 $D=0.2$ 之情況下，可發現改變脈衝電鍍之 t_{on} 或 t_{off} 之時間，找出最佳之PC電鍍參數。
3. 使用ITO/PEN作為基材，因ITO對PET的附著性不佳，容易在製備及清洗時造成脫落，使表面電阻上升。
4. 可將製備好之 TiO_2 光極，利用壓力機以固定壓力使 TiO_2 薄膜更為緻密。

謝謝聆聽
敬請指教!

參考文獻:

1. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
2. X. Fang, T. Ma, G. Guan, M. Akiyama, T. Kida, E. Abe, *J. Electroanal. Chem.* 570 (2004) 257.
3. S. S. Kim, Y. C. Nab, Y. Y. Noh, J. Jo, S. Y. Kim, *Electrochim. Acta* 50 (2006) 3814.
4. C. H. Yoon, R. Vittal, J. Lee, W. S. Chae, K. J. Kim, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2890.
5. C. P. Hsu, K. M. Lee, Joseph T. W. Huang, C. Y. Lin, C. H. Lee, L. P. Wang, S. Y. Tsai, K. C. Ho, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7514.
6. L. Chen, W. Tan, J. Zhang, X. Zhou, X. Zhang, Y. Lin, *Electrochim Acta* 55 (2010) 3721
7. P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, A. Agostiano, D. Laub, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3868.
8. C.H. Ku, J.J. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 093117.