

钼酸锌-碳复合材料在染料敏化太阳能电池对电极中的应用

唐蓓蓓¹, 郭明星¹, 姜 维¹, 尹淑慧², 张曼霞¹, 王 亮³, 张艺鸣¹, 郑 磊¹, 孟悦琦¹

(1. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 大连 116026; 2. 大连海事大学 物理系, 大连 116026; 3. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘 要: 采用水热合成法制备出片状结构钼酸锌, 并以其为原料, 添加石墨(G)或导电碳(Cc), 利用喷涂法分别制备出 ZnMoO_4 、 $\text{ZnMoO}_4\text{-G}$ 和 $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ 对电极催化材料, 应用于染料敏化太阳能电池(DSCs)中。实验结果表明: 以 ZnMoO_4 为对电极材料的 DSC 光电转换效率为 4.19%, 在分别添加石墨及导电碳制备成复合对电极材料后, 其相应的光电转换效率分别提高到 6.56% 及 7.36%。其中, $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ 对电极与相同条件下铂对电极的光电转换效率(7.81%)相当。电化学阻抗(EIS), 循环伏安法(CV)及 Tafel 极化曲线测试结果表明, ZnMoO_4 、 $\text{ZnMoO}_4\text{-G}$ 和 $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ 三种材料均具有一定的导电性和电催化性能。

关 键 词: 染料敏化太阳能电池; 水热合成; 钼酸锌; 光电性能; 电催化性

中图分类号: O643 文献标识码: A

Zinc Molybdate-carbon Composites as Counter Electrode Materials for Dye-sensitized Solar Cells

TANG Bei-Bei¹, GUO Ming-Xing¹, JIANG Wei¹, YIN Shu-Hui², ZHANG Man-Xia¹,
WANG Liang³, ZHANG Yi-Ming¹, ZHENG Lei¹, MENG Yue-Qi¹

(1. School of Environment Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 3. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Sheet-like structured zinc molybdate (ZnMoO_4) was firstly synthesized by hydrothermal method. Then, graphite (G) and conductive carbon (Cc) modified ZnMoO_4 (denoted as $\text{ZnMoO}_4\text{-G}$ and $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$) were fabricated by dispersing ZnMoO_4 into graphite (G) and conductive carbon (Cc) solutions, respectively. The obtained $\text{ZnMoO}_4\text{-G}$ and $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ composites were used as electrocatalysts for dye-sensitized solar cells (DSCs), exhibiting promising potential as counter electrode materials. The experimental results demonstrated that the DSC assembled with sole ZnMoO_4 showed an overall light conversion efficiency of 4.19%, while the DSCs made of $\text{ZnMoO}_4\text{-G}$ and $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ counter electrodes displayed power conversion efficiencies of 6.56% and 7.36%, respectively. The solar cell performance obtained by $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ counter electrode was comparable to Pt-based DSCs (7.81%). Various characterization techniques, such as electrochemical impedance spectra (EIS), cyclic voltammetry (CV) and Tafel polarization curve, were employed to evaluate the electrocatalytic activity of all investigated materials. Among all investigated counter electrodes, the high solar cell performance obtained by $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ counter electrode could be attributed to superior electrical conductivity of conductive carbon material and excellent

收稿日期: 2014-03-31; 收到修改稿日期: 2014-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(11204022); 中央高校基本科研业务费专项基金(2012QN066, 3132014099)

National Natural Science Foundation of China(11204022); Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(2012QN066, 3132014099)

作者简介: 唐蓓蓓(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: wstbb1314d@163.com

通讯作者: 郭明星, 副教授. E-mail: guomxdl@dlmu.edu.cn; 尹淑慧, 教授. E-mail: yinsh@dlmu.edu.cn

electrocatalytic activity of sheet-like structured $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$.

Key words: dye-sensitized solar cell; hydrothermal synthesis; ZnMoO_4 ; photovoltaic performance; electric catalytic

近年来,染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cells, DSCs)以其理想的光电转换效率,简单的制作工艺和低廉的制作成本而得到广泛关注^[1]。DSCs 由吸附有染料的纳米晶半导体光阳极,电解液和对电极三部分构成。其中,对电极由导电基底和催化材料组成,主要作用是收集来自外电路的电子,以及催化电解液中氧化还原电对的循环再生,进而保证还原剂把激发态的染料还原为基态。目前,对电极主要采用金属铂作为催化材料。但是金属铂是稀有贵金属,价格昂贵,资源有限,不利于 DSCs 的产业化生产。此外,Hauch 等^[2]研究发现,铂可能会被空气中的组分污染,从而降低其催化性能。Olsen 等^[3]通过理论计算发现,在碘电解液中,铂会与之反应生成 PtI_4 ,这也会降低电池的寿命。因此,开发新型、稳定、低价、可替代金属铂的对电极催化材料是目前 DSCs 研究需要解决的重要问题。

目前,新型类铂材料主要有如下几类:碳材料^[4]、单质金属材料^[5-6]、有机化合物^[7-8]、无机化合物及复合材料^[9-10]。其中,无机化合物如 CoS_2 ^[9]、 SnS_x ^[11]、 NiSe_2 ^[12]、 TiN ^[13]、 MoS_2 ^[14]、 NiS ^[15]等作为对电极催化材料,已经获得了比较理想的结果。 ZnMoO_4 是一种具有一定催化活性的半导体材料,在光电领域已经有了一定应用^[16-19],理论上可以成为新型对电极催化材料。本工作利用水热合成法制备出片状的 ZnMoO_4 微晶,并分别掺以石墨和导电碳,制成“三明治”结构的 DSCs,分别测试电池的光电性能,并进行相关的电化学表征。

1 实验方法

1.1 试剂

乙酸锌、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、乙基纤维素均购自天津光复精细化工研究所,钼酸铵购自北京康普汇维科技有限公司, N719 染料购自瑞士 Solaronix 公司, TiO_2 粉体购自德国 Dedussa 公司,石墨、导电碳购自 Shenzhen Nanotech Port Co., FTO 导电玻璃购自日本板硝子株式会社,松油醇、异硫脲酸胍、无水碘化锂、碘均购自武汉晶格太阳能科技有限公司,叔丁醇、1-甲基-3-丙基碘化咪唑,异丙醇均购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,乙腈购自 TEDIA COMPANY, 4-叔丁基吡啶购自天津博迪化工股份有限公司。所有试剂均直接使用,未做特殊处理。

1.2 ZnMoO_4 的合成及电池制备

1.2.1 ZnMoO_4 的合成

采用水热合成法制备 ZnMoO_4 ^[20],制备过程如下:配制浓度为 0.10 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.20 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,将 20 mL $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液逐滴加入 20 mL $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,并且边滴加边搅拌。将混合溶液转移至 50 mL 反应釜中,然后向反应釜中加入 0.2 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。混合液超声 10 min 后,将高压反应釜密封放入恒温箱中,130℃ 反应 10 h 后自然冷却至室温。反应结束后,将沉淀物分别用无水乙醇和蒸馏水离心清洗 3 遍,待样品干燥后放入马弗炉中,350℃ 焙烧 3 h,最终得到白色粉末状产物 ZnMoO_4 。

1.2.2 电池制备

光阳极制备 用于制作光阳极的 FTO 导电玻璃在 0.05 mol/L 四氯化钛溶液中 90℃ 浸泡 10 min, 80℃ 烘干。采用丝网印刷法将 TiO_2 浆料附着于 FTO 导电玻璃上,每印刷一层烘干一次,印刷五次后 500℃ 烧结 30 min。烧结好的光阳极再在 90℃、0.05 mol/L 四氯化钛溶液中浸泡 30 min,取出后在 450℃ 烧结 30 min。冷却至 80℃ 后,放入浓度为 2.5×10^{-4} mol/L N719 染料溶液中浸泡 24 h。取出后乙醇冲洗,晾干,即得光阳极。

对电极制备 采用喷涂法,在 FTO 导电玻璃上制备对电极膜。制备方法如下:称取 ZnMoO_4 0.3 g,滴加 5 mL 异丙醇,超声混合均匀得到 ZnMoO_4 对电极浆料;称取 ZnMoO_4 0.2 g,石墨 0.1 g,滴加 5 mL 异丙醇,超声混合均匀得到 $\text{ZnMoO}_4\text{-G}$ 对电极浆料;称取 ZnMoO_4 0.2 g,导电碳 0.1 g,滴加 5 mL 异丙醇,超声混合均匀得到 $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ 对电极浆料。取等量混合均匀的对电极浆料喷涂在 FTO 导电玻璃上,然后将喷涂完成的 FTO 玻璃在 N_2 气氛下,500℃ 烧结 30 min,冷却后得到所需对电极。

电池组装 将光阳极和对电极相对,中间滴加电解液构成完整 DSCs。所用电解质溶液组成为:0.06 mol/L LiI 、0.03 mol/L I_2 、0.6 mol/L 1-甲基-3-丙基碘化咪唑(MPII)、0.1 mol/L 异硫脲酸胍(GuSCN)、0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶(TBP),溶剂为乙腈(ACN)。

1.3 测试表征

用 X 射线衍射仪(D/Max 2400, RIGAKU)来表征材料物相及晶型,用 SEM(FEI HITACHI S-4800)来观察表面形貌。电池光电性能通过电流-电压曲线测

试获得相关参数, 使用 PLS-SXE300 氙灯模拟日光光源(北京泊菲莱科技有限公司)提供光源。电池电流-电压曲线以及 Tafel 极化曲线通过电化学分析仪 CHI604D(上海辰华仪器有限公司)测得, 每组电池样品测试 5 次, 取平均值。用电化学工作站 Zennium(德国 Zahner 公司)测得电化学阻抗相关参数, 测试的频率范围为 0.1 Hz~1 MHz, 电势波振幅为 10 mV, 所加偏压为电池开路电压。运用循环伏安法测试电池内部反应的可逆性, 电极表面的微观反应以及中间体或新相形成的可能性, 进而分析电极材料的催化特性。DSCs 有效测试面积为 0.25 cm^2 ($0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$)。

2 结果与讨论

图 1 为合成的 ZnMoO_4 粉末的扫描电镜照片, 由图可见, 合成的 ZnMoO_4 粉末呈不规则的片状结构, 厚度约为 200 nm, 宽 $1 \mu\text{m}$ 左右。这是由于 CTAB 阳离子表面活性剂选择性吸附在 ZnMoO_4 表面, 使之不同晶面的生长速度有所差异, 有利于纳米粒子的各向异性的增长, 进而形成不规则的片状结构^[20]。

图 2 为实验合成的 ZnMoO_4 及 ZnMoO_4 标准 XRD 图谱。对照 PDF#35-0765 卡片, 实验合成样品的衍射峰分别对应 ZnMoO_4 特征峰($2\theta=24.18^\circ$ 、 26.13° 、 26.34° 、 26.63° 、 30.05° 和 33.39°), 说明实验合成的化合物是 ZnMoO_4 。

图 3 为不同材料对电极组装成 DSCs 的光电转换效率曲线, 相应光电性能参数列于表 1 中。由表 1 可知, 与单独的 ZnMoO_4 相比, 在 $\text{ZnMoO}_4\text{-G}$ 和 $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ 的 DSCs 中, 开路电压(V_{oc})、短路电流

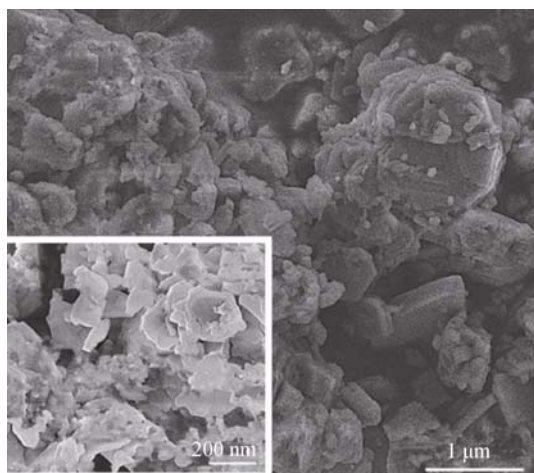


图 1 ZnMoO_4 的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of ZnMoO_4

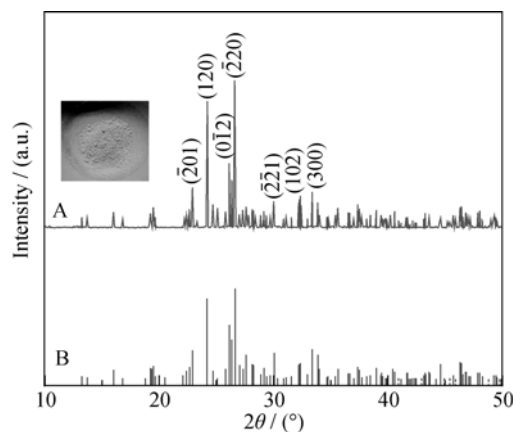


图 2 ZnMoO_4 粉末的 XRD 图谱和对应照片

Fig. 2 XRD patterns and photo (inset) of ZnMoO_4 powders

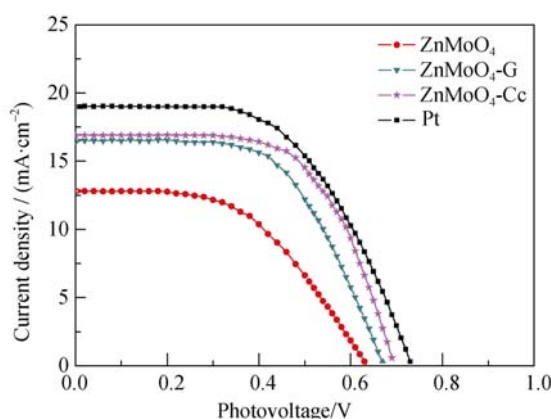


图 3 不同材料对电极组装的 DSCs 的电流-电压曲线

Fig. 3 Photocurrent-voltage curves of DSCs using different materials as counter electrodes

密度(J_{sc})及填充因子(FF)均有不同程度地增加, 因而二者的光电转换效率也都增大。其中, $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ 的光电性能参数提高程度最大(V_{oc} 从 0.64 V 提高至 0.70 V, J_{sc} 从 13.20 mA/cm^2 提高至 16.79 mA/cm^2 , FF 从 0.50 提高至 0.63), 其光电转换效率($\eta=7.36\%$)已接近同条件下 Pt 的效率值($\eta=7.81\%$)。同等条件下, $\text{ZnMoO}_4\text{-G}$ 的光电转换效率达到 6.56%。

为了表征电子在对电极上电极/电解液界面的电荷过程, 对不同材料对电极组成的对称电池进行电化学阻抗(EIS)测试, 如图 4 所示。EIS 的各项参数通过 Z-view 软件分析得到, 相关参数值列于表 1 中。其中, R_s 表示串联电阻, R_{ct} 表示电解液与电极之间的电子传输电阻, Z_N 表示氧化还原电对(I_3^-/I^-)在电解液中的能斯特扩散阻抗。 R_s 值通常决定于对电极材料与 FTO 导电基底的粘结性能。由图 4 和表 1 可见, 商业的 Pt 对电极具有最小的 R_s 值, 在三种非 Pt 材料对电极中, $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ 展示出最低的 R_s 值, 这说明 $\text{ZnMoO}_4\text{-Cc}$ 与 FTO 导电基底间具有很好的粘结性。

表 1 不同材料对电极组装的 DSCs 的光伏性能及相应的 EIS 参数

Table 1 Photovoltaic performance of DSCs with different counter electrodes and EIS parameters of the dummy cell assembled with two identical counter electrodes

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	$\eta/\%$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$Z_N/(\Omega \cdot cm^2)$	E_{pp}/V
ZnMoO ₄	0.64	13.20	0.50	4.19	15.77	2.85	6.31	0.361
ZnMoO ₄ -G	0.67	16.58	0.59	6.56	15.20	1.99	4.67	0.138
ZnMoO ₄ -Cc	0.70	16.79	0.63	7.36	13.32	1.46	1.89	0.124
Pt	0.73	18.94	0.55	7.81	8.66	0.96	0.19	0.120

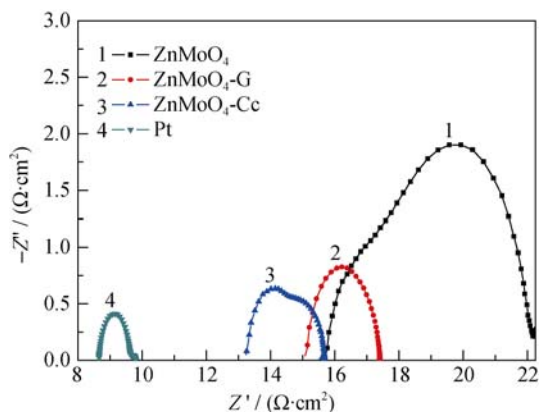


图 4 不同材料对电极组装的对称电池的 Nyquist 阻抗图

Fig. 4 Nyquist plots of the dummy cell fabricated with two identical electrode for different counter electrodes

ZnMoO₄-G 与 ZnMoO₄ 的 R_s 值非常接近(分别为 15.20 和 15.77 $\Omega \cdot cm^2$), 说明二者与 FTO 导电基底粘结性能也相近。 R_{ct} 值越小, 表明该种材料还原 I_3^- 的电催化活性越好^[13,21-24]。由表 1 可知, 这四种不同对电极 R_{ct} 值的大小顺序为 ZnMoO₄ < ZnMoO₄-G < ZnMoO₄-Cc < Pt。与 ZnMoO₄ 和 ZnMoO₄-G 相比较, ZnMoO₄-Cc 获得了较小的 R_{ct} 值(1.46 $\Omega \cdot cm^2$), 这与 Pt 的 R_{ct} 值(0.96 $\Omega \cdot cm^2$)非常接近, 表明 ZnMoO₄-Cc 对电极具有优良的电催化性能, 这对于 ZnMoO₄-Cc 基电池的开发利用是非常重要的。 Z_N 的大小与对电极催化材料膜厚及其微观结构有关, 一般而言, 对于同一种对电极催化材料来说, Z_N 值随膜厚的增加而增大。从表 1 中可以看到, ZnMoO₄、ZnMoO₄-G 和 ZnMoO₄-Cc 的 Z_N 值逐渐减小, 而从图 5 可以看到, 这三者的膜厚是逐渐增加的(ZnMoO₄、ZnMoO₄-G 和 ZnMoO₄-Cc 的膜厚平均值分别为 7、14 和 20 μm)。这似乎与“ Z_N 值随膜厚的增加而增大”相矛盾。分析其原因如下: 首先, 实验所用对电极材料为三种不同材料, 不同材料在不同膜厚条件下得到的 Z_N 值是不能直接用于比较的; 其次, 从微观结构来看, ZnMoO₄ 材料呈大片且有一定厚度的层状或球状结构, 掺杂石墨的 ZnMoO₄-G

材料, 也呈大面积的层状结构, 显然这二者的结构是不利于 I_3^- 的扩散, 因此都具有较大的 Z_N 。ZnMoO₄-G 材料由于掺杂了导电性较好的石墨, 更有利于对电极和电解质界面的电荷交换及电子传输, 因此在 ZnMoO₄-G 基 DSC 上得到了较小的扩散电阻。ZnMoO₄-Cc 材料导电性得到提高的同时, 由于形貌变为蜂窝状, 更有利于 I_3^- 的扩散, 因此膜厚较大时, 仍然得到了较小的 Z_N 值。

采用循环伏安法对不同对电极材料对 I_3^-/I^- 电对的催化性能进行研究。实验中, 对电极为 Pt 丝, 参比电极为 Ag/Ag^+ , 工作电极为所需测试的对电极。电解液为含有 0.1 mol/L 碘化锂、0.01 mol/L 碘和 0.1 mol/L 高氯酸锂的 ACN 溶液。如图 6 所示, ZnMoO₄、ZnMoO₄-G 和 ZnMoO₄-Cc 均呈现较完整的两组氧化还原峰, 说明均有较好的催化性能。峰间值(The value of peak to peak separation, E_{pp})与相关标准的电化学氧化还原反应速率常数呈负相关^[25], 因此峰间值(E_{pp})同电极催化性能优良呈负相关。如表 1 所示, $E_{pp}(ZnMoO_4)$ 为 0.361 V, $E_{pp}(ZnMoO_4-G)$ 为 0.138 V, $E_{pp}(ZnMoO_4-Cc)$ 为 0.124 V, $E_{pp}(Pt)$ 为 0.120 V。 $E_{pp}(ZnMoO_4-Cc)$ 同 $E_{pp}(Pt)$ 仅仅相差 0.004 V, 说明 ZnMoO₄-Cc 复合材料的催化性能与铂接近, 这与光电转换效率($\eta_{PP}(ZnMoO_4-Cc)=7.36\%$, $\eta_{Pt}=7.81\%$)的结果保持一致。

为了进一步说明不同对电极材料的电催化性, 采用对称电池进行动电位极化曲线(Tafel 极化曲线)测试。如图 7 所示, ZnMoO₄-Cc 的交换电流密度(J_0)和极限扩散电流密度(J_{lim})与 Pt 的最为接近, 同光电转换效率结果一致, 说明在复合材料中, ZnMoO₄-Cc 复合材料对 I_3^-/I^- 之间的氧化还原反应的催化性最为有效, 最接近 Pt 的催化性能。比较三种非 Pt 材料的 J_0 和 J_{lim} , 可以看出其对 I_3^-/I^- 的催化性能从高到低依次为 ZnMoO₄-Cc > ZnMoO₄-G > ZnMoO₄, 这也与相应 DSCs 的光电转换效率高低顺序保持一致。

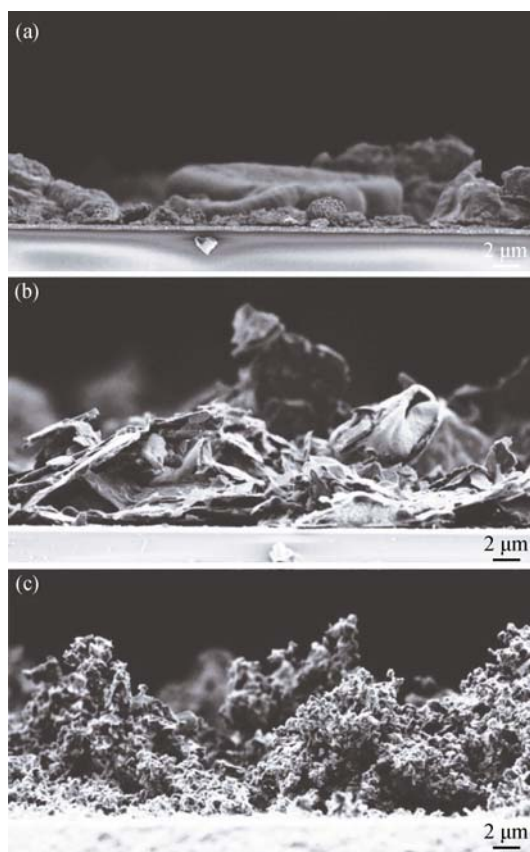


图 5 (a)ZnMoO₄、(b)ZnMoO₄-G 和(c)ZnMoO₄-Cc 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of (a) ZnMoO₄, (b) ZnMoO₄-G and (c) ZnMoO₄-Cc

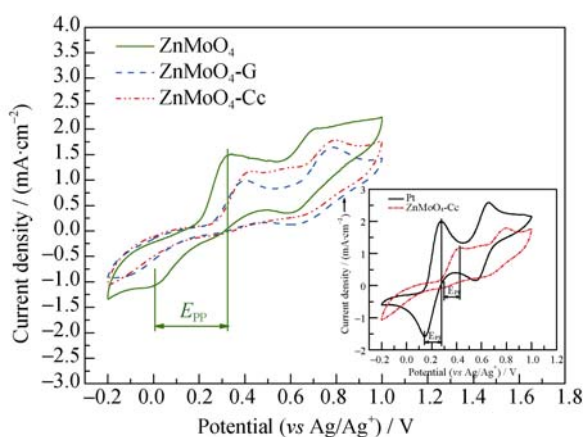


图 6 不同对电极的 CV 曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of different CEs

3 结论

采用水热合成法制备了白色半导体微晶 ZnMoO₄, 并在此基础上分别添加石墨和导电碳组成复合材料, 用于染料敏化太阳能电池对电极中进行光电转换效率测试、电化学阻抗测试、循环伏

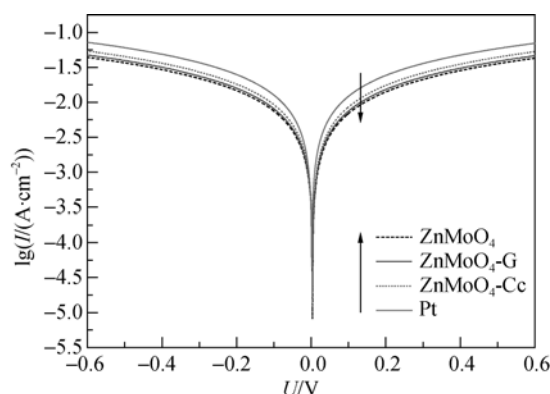


图 7 不同对电极的 Tafel 曲线

Fig. 7 Tafel curves of the dummy cell fabricated with two identical electrode for different counter electrodes

安法以及 Tafel 曲线测试。结果表明, ZnMoO₄、ZnMoO₄-G 和 ZnMoO₄-Cc 均具有良好的导电性能和催化性能。其中, ZnMoO₄-Cc 的光电转换效率达到了 7.36%, 接近同等条件下以铂作对电极的光电转换效率(7.81%)。本研究扩充了 DSCs 对电极材料的取材范围, 为低成本高效率 DSCs 的研制提供了可行性方案。

参考文献:

- [1] REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, **353(6346)**: 737–740.
- [2] HAUCH A, GEORG A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 2001, **46(22)**: 3457–3466.
- [3] OLSEN E, HAGEN G, LINDQUIST S E. Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, **63(3)**: 267–273.
- [4] KAY A, GRÄTZEL M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1996, **44(1)**: 99–117.
- [5] SAPP S A, ELLIOTT C M, CONTADO C, *et al.* Substituted polypyridine complexes of cobalt(II/III) as efficient electron-transfer mediators in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124(37)**: 11215–11222.
- [6] FAN LE-QING, WU JI-HUAI, HUANG YUN-FANG, *et al.* Improvement of the properties of the dye-sensitized TiO₂ solar cell by modifying its cathode. *Electronic Components and Materials*, 2003, **22(5)**: 1–3.
- [7] PRINGLE J M, ARMEL V, MACFARLANE D R. Electrodeposited PEDOT-on-plastic cathodes for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 2010, **46(29)**: 5367–5369.

- [8] WU JI-HUAI, LI QING-HUA, FAN LE-QING, *et al.* High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 2008, **181(1)**: 172–176.
- [9] WANG MING-KUI, ANGHEL ALINA M, MARSAN BENOIT, *et al.* CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(44)**: 15976–15977.
- [10] 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.
- [11] CHEN XIAO, HOU YU, ZHANG BO, *et al.* Low-cost SnS_x counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 2013, **49(51)**: 5793–5795.
- [12] GONG FENG, XU XIN, LI ZHUO-QUN, *et al.* NiSe_2 as an efficient electrocatalyst for a Pt-free counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 2013, **49(14)**: 1437–1439.
- [13] JIANG Q W, LI G R, GAO X P. Highly ordered TiN nanotube arrays as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 2009(**44**): 6720–6722.
- [14] YUE GEN-TIAN, WU JI-HUAI, XIAO YAO-MING, *et al.* High performance platinum-free counter electrode of molybdenum sulfide-carbon used in dye-sensitized solar cells. *Mater. Chem. A*, 2013, **1(4)**: 1495–1501.
- [15] CHI WON SEOK, HAN JOUNG WOO, YANG SUNGEUN, *et al.* Employing electrostatic self-assembly of tailored nickel sulfide nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with Pt-free counter electrodes. *Chem. Commun.*, 2012, **48(76)**: 9501–9503.
- [16] LEYZEMVICH N N, BRAMNIK K G, BUHRMESTER T, *et al.* Electrochemical intercalation of lithium intercalary metal molybdates MMoO_4 (M: Cu, Zn, Ni and Fe). *J. Power Sources*, 2004, **127(1/2)**: 76–84.
- [17] MIKHAILIKA V B, KRAUSA H, WAHLA D, *et al.* Optical and luminescence studies of ZnMoO_4 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2006, **562(1)**: 513–516.
- [18] HONG K S, CHOI G K, KIM J R, *et al.* Microwave dielectric properties of scheelite (A = Ca, Sr, Ba) and wolframite (A = Mg, Zn, Mn) AMoO_4 compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27(8/9)**: 3063–3067.
- [19] RYU J H, KOO S M, YOON J W, *et al.* Synthesis of nanocrystalline MMoO_4 (M = Ni, Zn) phosphors via a citrate complex route assisted by microwave irradiation and their photoluminescence. *Mater. Lett.*, 2006, **60(13/14)**: 1702–1705.
- [20] LV WEI, LIU XUAN, WU LI-LI, *et al.* Hydrothermal synthesis of morphology controllable ZnMoO_4 microcrystal and its photoluminescence property. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, **33(12)**: 1283–1289.
- [21] WU MING-XING, LIN XIAO, ANDERS HAGFELDT, *et al.* Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50(15)**: 3520–3524.
- [22] ZHANG ZHONG-YI, PANG SHU-PING, XU HONG-XIA, *et al.* Electrodeposition of nanostructured cobalt selenide films towards high performance counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 2013, **3(37)**: 16528–16533.
- [23] WU MING-XING, LIN XIAO, WANG TONG-HUA, *et al.* Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4(6)**: 2308–2315.
- [24] LEI B, LI G R, GAO X P. Morphology dependence of molybdenum disulfide transparent counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Mater. Chem. A*, 2014, **2(11)**: 3919–3925.
- [25] JOSEPH D ROY-MAYHEW, DAVID J BOZYM, CHRISTIAN PUNCKT, *et al.* Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, **4(10)**: 6203–6211.