

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2024.05.002

# Cu-BTC 和石墨烯改性的高性能染料敏化太阳能电池

唐 波, 张国良

(常州大学 石油与天然气工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用 Cu-BTC 和三维网状石墨烯 (3DGNs) 对光阳极材料进行改性, 通过提高光阳极的比表面积以及提供光生电子的快速输运通道, 器件的短路电流和光电转换效率实现了显著的提高。采用 SEM 和 XRD 对复合光阳极的微结构进行分析, 通过电流-电压曲线和入射光电流转化效率分析其光伏特性。通过调整光阳极中 Cu-BTC, 3DGNs 和  $\text{TiO}_2$  的质量分数实现各种组分的协同作用。优化后, 器件的短路电流为  $(20.5 \pm 0.1) \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压为  $(680 \pm 2) \text{ mV}$ , 填充因子为  $(61.9 \pm 0.1)\%$ , 能量转换效率为  $(8.63 \pm 0.1)\%$ 。

**关键词:** Cu-BTC; 三维网状石墨烯; 染料敏化太阳能电池; 光阳极

中图分类号: TM 914

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2024)05-0010-08

## Cu-BTC and graphene co-modified dye sensitize solar cells with high performances

TANG Bo, ZHANG Guoliang

(School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Cu-BTC and three-dimensional graphene networks (3DGNs) were employed to modify the photoanode of dye sensitize solar cells (DSSCs), and the remarkably enhanced short circuit current and incident photon to current conversion efficiency have been achieved. The major reasons are the increased BET area of the resulting photoanode and the formed fast transport channel for the photoinduced electrons. The morphology of photoanode was analyzed by SEM and XRD, and the photocatalytic performances were detected by current-voltage curves and incident photon to current conversion efficiency and the synergy between the Cu-BTC, 3DGNs, and  $\text{TiO}_2$  can be achieved by adjusting the mass fraction. Moreover, the scattering ability of the photoanode to incident light also can be controlled by modulating the size of Cu-BTC. After optimizing the photoanode, the short circuit current, open circuit voltaic, fill factor and energy conversion efficiency of the as-prepared device reached

收稿日期: 2024-06-22。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51506012); 江苏省青蓝工程资助项目(SCZ1908200013)。

作者简介: 唐波(1983—), 男, 江西南昌人, 博士, 副教授。E-mail: tangbo@cczu.edu.cn

引用本文: 唐波, 张国良. Cu-BTC 和石墨烯改性的高性能染料敏化太阳能电池[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2024, 36(5): 10-17.

( $20.5 \pm 0.1$ ) mA/cm<sup>2</sup>, ( $680 \pm 2$ ) mV, ( $61.9 \pm 0.1$ )%, ( $8.63 \pm 0.1$ )%.

**Key words:** Cu-BTC; three-dimensional graphene networks; dye sensitize solar cells; photoanode

能源紧张已经成为全球性的问题,发展新能源是未来各国主要的能源战略。在各种新能源中,太阳能因具有清洁、高效及低成本等特点受到广泛的关注。自1991年GRÄTZEL教授突破性的报道以来,染料敏化太阳能电池(DSSCs)成为了科学界的研究热点<sup>[1]</sup>。

在提高DSSCs特性的众多方法中,改善染料和电极材料的性能被认为是最有效的两类方法<sup>[2]</sup>。传统的DSSCs器件中对电极材料为金属铂,光阳极材料为多孔TiO<sub>2</sub>。对电极的主要作用是促进电解液中I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>进行氧化还原循环反应,而光阳极则充当染料分子载体并且具有输运和收集光生电子的作用。因此,对电极和光阳极对电池的短路电流( $J_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )、填充因子( $F_F$ )及能量转化效率( $\eta$ )都具有重要的影响<sup>[3]</sup>。虽然多孔TiO<sub>2</sub>光阳极具有较大的比表面积(染料吸附能力较强)和较强的入射光散射能力(多次吸收入射光,光电转化能力较强),但是其较差的导电能力限制了光生电子的利用效率。采用各种高电导率的材料对TiO<sub>2</sub>光阳极进行改性被认为是提高DSSCs光伏特性的有效途径之一。石墨烯的理论电子迁移率高达200 000 m<sup>2</sup>/(V·s),对提高光阳极导电性能而言是一种理想的候选材料。PEIRIS等<sup>[4]</sup>采用还原的氧化石墨烯(RGO)对TiO<sub>2</sub>光阳极进行改性后, $\eta$ 从4.4%增加到6.2%。CUONG等<sup>[5]</sup>采用超声波辅助机械混合方法制备了TiO<sub>2</sub>/RGO复合纳米材料,用于光阳极后实现了6.37%的能量转换效率,并且提高了DSSCs器件的稳定性。KUMAR等<sup>[6]</sup>优化了RGO/TiO<sub>2</sub>光阳极的结构并将 $\eta$ 提高至6.9%。除了光阳极,RGO材料也被用于制备高性能的固体电解质。WEN等<sup>[7]</sup>制备了具有插层结构的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/RGO复合电解质,器件的 $\eta$ 高达8.25%。虽然加入RGO可提升光阳极和电解质的导电性能,但是RGO纳米片缺乏连续的三维结构会引起光阳极不同位置处导电能力不均匀,对器件的光伏特性造成负面影响。课题组前期对具有连续结构的三维网状石墨烯(3DGNs)作为光阳极的改性材料进行了初步探索,研究发现它比RGO更有效地实现了光生电子的快速输运。为了提高光阳极对染料的吸附能力,金属有机物框架材料也被用于光阳极改性剂。HE等<sup>[8]</sup>采用ZIF-8和UiO-66对光阳极进行修饰后,器件的 $\eta$ 达7.67%。MOLOTO等<sup>[9]</sup>对Zn-BTC在光阳极中的应用进行了探索。但是如何同时提高光阳极对光生电子的输运能力和对染料的吸附能力,实现多种改性材料与TiO<sub>2</sub>光阳极的结合鲜有报道,值得进一步研究。

采用具有巨大比表面积的Cu-BTC材料修饰光阳极,提升光阳极对染料的吸附能力。Cu-BTC除了具有巨大比表面积之外,在液体中还具有良好的稳定性,可以提升光阳极浸渍在电解液中的使用寿命。同时采用3DGNs替代RGO作为改性材料,利用3DGNs连续的三维网络结构为光生电子提供较为完备的快速输运通道,并且更好地实现光阳极导电性能的各向同性。测试改性后的器件对染料的载量、入射光电转化效率(IPCE)、暗电流和光电流的影响等结果,揭示和证明3DGNs和Cu-BTC的作用机制,并优化两者在光阳极中的添加量,实现协同作用。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

P25(其中锐钛矿晶型TiO<sub>2</sub>占70%,金红石晶型TiO<sub>2</sub>占30%)购自Degussa公司,样品使用前在350℃条件下烧结2h以去除表面的有机物和灰尘。乙腈、氯铂酸、聚四氟乙烯和十二烷基苯磺酸钠购自上海化学试剂有限公司。吡啶、二甲基甲酰胺(DMF)、1,3,5-苯三甲酸(BTC,95%)、三水合硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O,99.5%)购自Nicechem公司。3DGNs购自常州蔻庭纳

米材料科技有限公司。导电玻璃购自广东鸿基玻璃厂。实验所用溶液均采用去离子水配制。

扫描电子显微镜 (SEM, FEI Sirion 200), X 射线衍射谱 (XRD, Bruker D8), 紫外-可见分光光度计 (TU-1901), BET 测试仪 (Nova 100), 电化学工作站 (CHI 660D), 恒电位仪 (PGSTAT 30), 光电流的转换效率测试仪 (Newport 1918-c)。

## 1.2 光阳极、对电极和 DSSCs 的制备

首先采用水热法制备 Cu-BTC, 将 0.21 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  添加到 15 mL 水中。另外将 0.1 g BTC 溶解在 30 mL  $V(\text{乙醇}):V(\text{DMF})=1:1$  的混合溶液中, 然后搅拌 10 min。将混合物转移至反应釜中并在 100 °C 条件下反应 10 h。产物离心后经过乙醇洗涤 3 次去除未反应的物质。最后样品在 80 °C 条件下干燥 6 h。其次采用水热法制备 3DGNs/ $\text{TiO}_2$ , 将 100 mg 3DGNs 和 2.4 g P25 倒入 60 mL 水中, 加入 2 mL 十二烷基苯磺酸钠并搅拌 30 min, 然后将混合物转移至反应釜中加热至 120 °C 并保持 12 h, 将产物清洗 3 次后进行干燥, 得到 3DGNs/ $\text{TiO}_2$ 。进一步通过物理混合工艺制备 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  光阳极。将一定量的 Cu-BTC 和 0.15 g 3DGNs/ $\text{TiO}_2$  添加到 20 mL 乙醇溶液中, 然后采用刮刀将所得膏状物沉积在导电玻璃上。将制备好的光阳极浸入含有  $V(\text{乙腈}):V(\text{丁醇})=1:1$  混合物的 0.5 mmol 吡啶染料溶液中, 并保持 24 h。

对电极的制备过程: 将氯铂酸逐滴滴在导电玻璃的表面, 玻璃边缘用透明胶带缠住, 避免液体流出玻璃。自然干燥后再继续逐滴滴入氯铂酸, 重复上述过程 5 次后将导电玻璃加热至 200 °C 并保持 4 h, 得到对电极。

DSSCs 制备过程: 采用鳄鱼夹将光阳极和铂电极组装成三明治型电池。向电极间滴入电解质, 包括乙腈溶液、0.5 mol LiI 和 0.05 mol  $\text{I}_2$ , 得到 DSSCs 器件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流-电压曲线

采用不同光阳极制备的 DSSCs 的电流-电压 ( $J-V$ ) 曲线如图 1 所示。当电极中添加了 3DGNs 后, 短路电流  $J_{\text{sc}}$  从  $(11.9 \pm 0.1) \text{ mA}/\text{cm}^2$  增加至  $(15.4 \pm 0.1) \text{ mA}/\text{cm}^2$  (每个样品均测试 3 次), 表明光生电子的利用率得到了显著提高。加入 Cu-BTC 后,  $J_{\text{sc}}$  进一步增加至  $(19.7 \pm 0.1) \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 表明 Cu-BTC 的存在提升了导电玻璃衬底上收集到的光电子总量。

图 2 (a) 是不同样品的暗电流曲线, 可以看到当电势高于 0.58 V 时, 采用 3DGNs/ $\text{TiO}_2$  光阳极制备的器件暗电流小于采用纯  $\text{TiO}_2$  和 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  所制备器件的暗电流, 并且前者暗电流的起始电位更高 (分别比纯  $\text{TiO}_2$  和 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  作为光阳极时高 0.19 V 和 0.08 V), 证明 3DGNs/ $\text{TiO}_2$  光阳极对抑制界面处电子损失具有最佳性能。3DGNs 作为光生电子的快速传输通道, 抑制了光生电子和  $\text{I}_3^-$  离子的湮灭行为<sup>[10]</sup>, 进一步添加的 Cu-BTC 会导致暗电流增大。考虑到 Cu-BTC (半导体, 带隙约 3.27 eV) 的电阻与  $\text{TiO}_2$  类似, 因此添加 Cu-BTC 后暗电流增加。DSSCs 器件的电化学阻抗谱 (EIS) 进一步证明了这一观点。图 2 (b) 中横坐标和纵坐标分别代表阻抗的实部和虚部, 其中两个半圆分别位于高频和中频区域。高频信号反映了对电极和电解质界面处电子传输

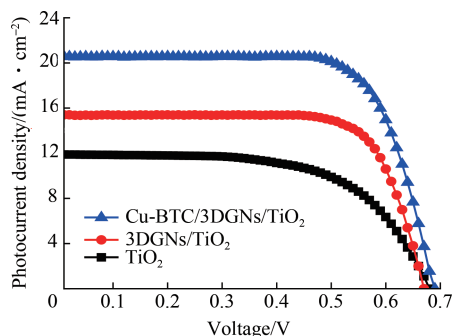


图 1 采用不同电极材料制备的 DSSCs 的  $J-V$  曲线  
Fig.1  $J-V$  curves of the resulting DSSCs with various photoanodes

的阻抗,而中频信号对应于光阳极-电解质界面处的电荷阻抗<sup>[11]</sup>。由于测试的器件都具有相同的铂电极和电解液,故器件在高频区域显示类似的半圆,但在中频区域的信号则表现出显著的差异。当采用3DGNs/TiO<sub>2</sub>作为对电极时,中频区域信号半圆的尺寸比采用TiO<sub>2</sub>电极时明显减小,而基于Cu-BTC/3DGNs/TiO<sub>2</sub>光阳极器件的信号又稍有增强,与暗电流结果一致。

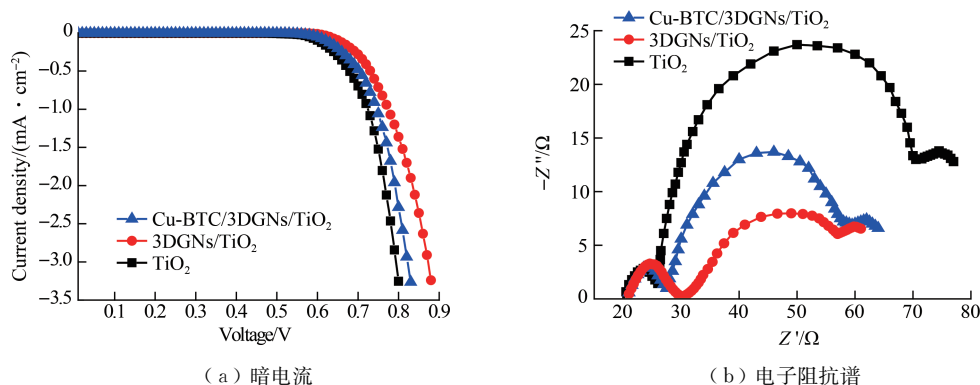


图2 不同光阳极时器件的性能表现

Fig.2 Performances of the as-prepared DSSCs with various photoanodes

## 2.2 光电转换效率 (IPCE) 测试

IPCE 是决定短路电流 ( $J_{sc}$ ) 大小的另一个重要参数。如图 3 所示,与采用 3DGNs/TiO<sub>2</sub> 和纯 TiO<sub>2</sub> 作为对电极的 DSSCs 相比,采用 Cu-BTC/3DGNs/TiO<sub>2</sub> 作为对电极所制备的 DSSCs 具有更高的光电转化效率。后者在整个波长范围内的光电转化率都得到了增强,表明电极中 Cu-BTC 的存在提高了光阳极对入射光的吸收能力,进而提高了光电子的产率。其核心原因是 Cu-BTC 的多孔结构导致了入射光在光阳极中的多次散射,促进了表面吸附的染料分子对光子的反复吸收。图 4 是 Cu-BTC/3DGNs/TiO<sub>2</sub>, 3DGNs/TiO<sub>2</sub> 和纯 TiO<sub>2</sub> 光阳极在吸附染料前后的紫外-可见漫散射曲线。可以看到在染料吸附之前,3DGNs/TiO<sub>2</sub> 光阳极对入射光的反

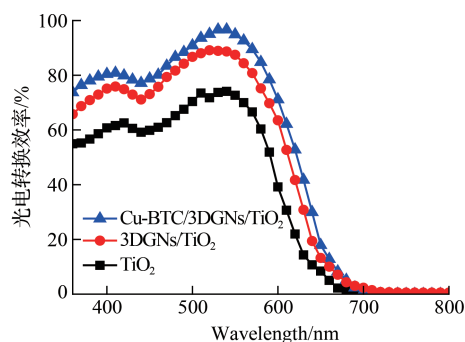


图3 不同光阳极时器件的光电转换效率曲线

Fig.3 IPCE profiles of the devices with various photoanodes

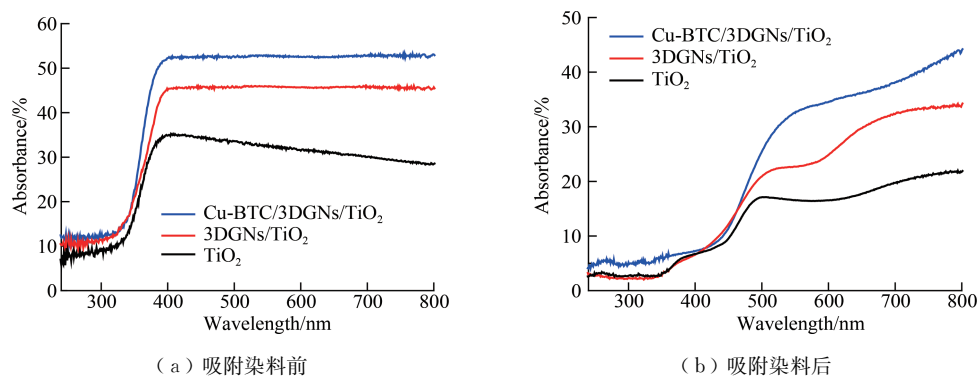


图4 不同光阳极时器件的紫外-可见漫散射谱

Fig.4 UV-visible diffuse scattering curves of various photoanodes

射率与纯  $\text{TiO}_2$  光阳极相比得到了增强, 这是因为 3DGNs 的层状结构促进了入射光的多次散射。而在光阳极中加入 Cu-BTC 后, 电极对入射光的散射能力得到了进一步提高, 表明加入 Cu-BTC 和 3DGNs 后, 光阳极的光捕获能力得到了显著的提升 (图 4 (a))。当吸附染料后, 由于部分光子被染料分子吸收, 所有光阳极对入射光的散射能力下降, 但是 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  光阳极的散射能力仍然高于 3DGNs/ $\text{TiO}_2$  和纯  $\text{TiO}_2$  光阳极 (图 4 (b)), 表明 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  光阳极对入射光散射能力的增强以及后续染料对光子的多次吸收是引起  $J_{\text{sc}}$  增加的重要原因之一。

### 2.3 BET 比表面积测试

光阳极的 BET 比表面积从纯  $\text{TiO}_2$  的  $49.5 \text{ m}^2/\text{g}$  增加至 3DGNs/ $\text{TiO}_2$  的  $277.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 并进一步增加至 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  的  $599.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。BET 比表面积的增加将对光阳极的染料负载量产生显著影响。由表 1 可知, 不同光阳极对染料的吸附能力与其 BET 比表面积密切相关。Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  光阳极对染料的负载量达  $2.12 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2$ , 远高于其他两种光阳极的吸附量, 表明在同样的光照条件下采用 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  光阳极可以吸收更多光子 (产生更多光电子)。

表 1 各种器件的光伏表现、染料吸附能力及比表面积

Table 1 Photovoltaic performances, dye loading amounts, and BET areas of various devices

光阳极	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{\text{oc}}/\text{mV}$	$F_{\text{r}}/\%$	$\eta/\%$	染料吸附量/ ( $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\text{TiO}_2$	$11.9 \pm 0.1$	$683 \pm 2$	$61.0 \pm 0.1$	$4.96 \pm 0.1$	$0.87 \pm 0.02$	49.5
3DGNs/ $\text{TiO}_2$	$15.4 \pm 0.1$	$674 \pm 1$	$62.5 \pm 0.1$	$6.49 \pm 0.1$	$1.48 \pm 0.01$	277.3
Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$	$20.5 \pm 0.1$	$680 \pm 2$	$61.9 \pm 0.1$	$8.63 \pm 0.1$	$2.12 \pm 0.02$	599.5

### 2.4 SEM 和 XRD 分析

各种样品的 SEM 图像如图 5 所示。其中纯  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的平均粒径为  $20 \sim 40 \text{ nm}$  (图 5 (a)), 并且出现明显的团聚现象, 限制了其 BET 比表面积和对染料的吸附能力。原始的 3DGNs 的照片示于图 5 (a) 的插图, 它具有三维连续结构, 这为光生电子在复合光阳极中的快速输运提供了有利的前提条件。加入 3DGNs 后  $\text{TiO}_2$  的团聚行为被抑制 (图 5 (b)), 表明 3DGNs 对负载的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒具有良好的支撑和促进其均匀分布的作用。制备的 Cu-BTC 样品具有典型的八面体结构 (图 5 (c))。而对于 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  样品, 绝大部分的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒仍然分布在 3DGNs 表面而不是 Cu-BTC 表面 (图 5 (d)), 因此避免了 Cu-BTC 的多孔结构被堵塞, 从而保持其对染料的高吸附能力。

各种样品的 XRD 曲线如图 6 所示。其中位于  $26.1^\circ$  和  $43.5^\circ$  处的特征峰分别属于石墨烯的 (200) 和 (001) 晶面, 在复合光阳极中这些特征峰被噪声淹没, 因为 3DGNs 的含量太低<sup>[12-13]</sup>。位于  $26^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $54^\circ$  和  $62^\circ$  处的信号对应于  $\text{TiO}_2$  的 (101) (112) (200) (211) 和 (116) 晶面的衍射<sup>[14-15]</sup>。Cu-BTC 的特征信号包括  $6.9^\circ$ ,  $9.5^\circ$ ,  $11.6^\circ$ ,  $13.6^\circ$ ,  $14.9^\circ$ ,  $16.7^\circ$ ,  $17.5^\circ$ ,  $19.1^\circ$ ,  $20.2^\circ$ ,  $25.9^\circ$  和  $29.3^\circ$ , 分别对应于 (200) (220) (222) (400) (420) (422) (511) (440) (442) (731) 和 (751) 晶面的衍射<sup>[16]</sup>。根据 Scherrer 方程, 可以计算出制备的 Cu-BTC 样品的平均尺寸<sup>[17]</sup>

$$D = \frac{0.89\lambda}{H_{\text{F}} \cos \theta} \quad (1)$$

式中:  $H_{\text{F}}$  为半高宽;  $\theta$  为 (222) 特征峰的衍射角;  $\lambda$  为 X 射线的波长。计算出 Cu-BTC 样品的平均尺寸约为  $11.1 \mu\text{m}$ , 较大的尺寸有利于实现 Cu-BTC 具有更大的比表面积 (实现吸附更多的染料分子) 和更强的散射能力 (实现对入射光的多次吸收)。

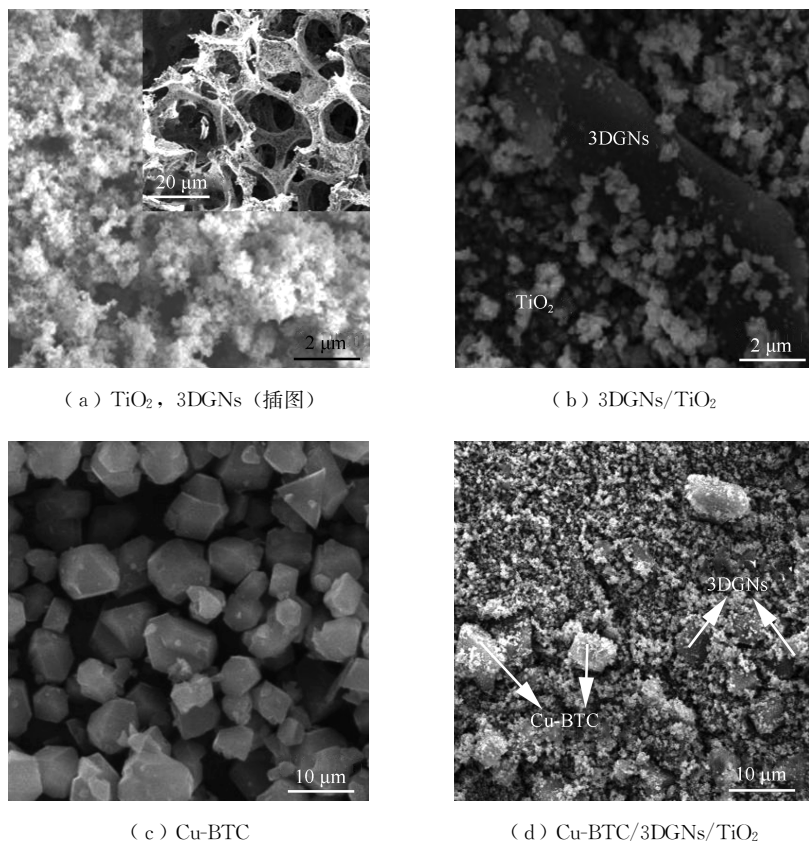


图 5 样品的 SEM 图

Fig.5 SEM images of various samples

## 2.5 电极的能带结构分析

图 7 为 Cu-BTC/3DGNs/ $\text{TiO}_2$  光阳极电子运输的示意图, 其中  $E_F$  为接受电子前的费米能级,  $E_F'$  为接受电子后的费米能级,  $E_C$  为导带低能级,  $E_V$  为价带顶能级。吸收入射光子后, 电子从染料分子的最高占据态 (HOMO) 激发到最低非占据态 (LUMO), 然后转移到  $\text{TiO}_2$  的导带上 (LUMO 比导带高约 1.3 eV)。由于 Cu-BTC 材料的费米能级较低, 这些光电子会进一步注入到其 LUMO 中, 然后再转移至 3DGNs 中, 最终光电子被收集于导电玻璃衬底。染料,  $\text{TiO}_2$ , 3DGNs, Cu-BTC 和导电玻璃的能带结构促进了光生电子的传输<sup>[18]</sup>, 提高了光生电子的利用率。

对复合光阳极中各种材料的质量分数进一步优化, 可实现各组分之间的协同作用。Cu-BTC 的主要功能包括提供大比表面积 (吸附尽可能多的染料分子) 和赋予光阳极对入射光子更好地散射和吸收能力 (可以产生更多的光生电子)。另一方面, 3DGNs 为光生电子提供了电子快速传输通道, 并避免了  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的过度团聚。因此, 在 Cu-BTC 和 3DGNs 共同改性下, 器件的  $J_{sc}$  和  $\eta$  显著增加。Cu-BTC 的比例过低则不能充分发挥其作用, 但是比例过高又会引起暗电流的增加, 反而不利于器件

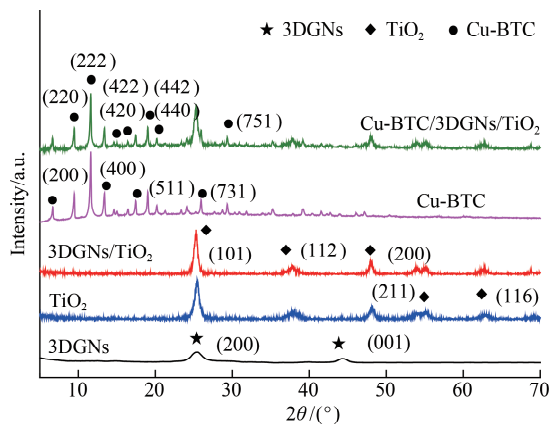


图 6 样品的 X 射线衍射曲线

Fig.6 XRD profiles of samples



的光伏特性。同样地,过量的 3DGNs 会屏蔽一部分可见光,并将光能转化为热能。因此,优化 Cu-BTC, 3DGNs 和  $\text{TiO}_2$  的比例有助于实现它们之间的协同效应。经过优化 (Cu-BTC, 3DGNs 和  $\text{TiO}_2$  的质量比为 75 : 1 : 24), 器件的  $J_{\text{SC}} = (20.5 \pm 0.1) \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{\text{OC}} = (680 \pm 2) \text{ mV}$ ,  $F_R = (61.9 \pm 0.1)\%$ ,  $\eta = (8.63 \pm 0.1)\%$ , 见表 1。与采用 3DGNs- $\text{TiO}_2$  和纯  $\text{TiO}_2$  作为光阳极的器件相比,  $\eta$  分别提高了 33.2% 和 73.9%。

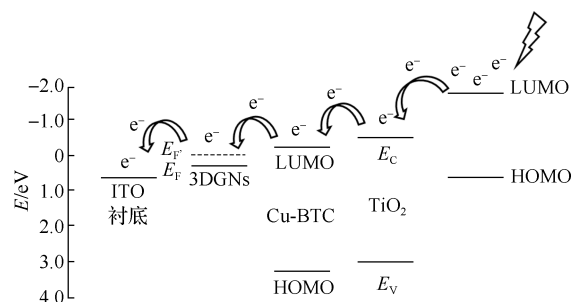


图 7 光阳极材料中电子输运示意图

Fig.7 Schematic diagram of electron transport process in the photoanode

### 3 结 论

采用 Cu-BTC 和 3DNGs 对 DSSCs 的光阳极进行改性,解决了单一改性材料不能同时兼顾提高光阳极导电能力(减少光电流损失)和增加光阳极比表面积(提升染料吸附量)的效果。同时优化了 Cu-BTC 和 3DNGs 在光阳极中的质量分数,实现了两者的协同作用。

1) Cu-BTC 巨大比表面积显著提升了光阳极对染料的吸附量及其对入射光的散射和多次吸收能力。3DGNs 则在光阳极中提供了光生电子的快速输运通道,抑制暗电流的产生。

2) 复合光阳极材料中的 Cu-BTC, 3DGNs,  $\text{TiO}_2$  和导电玻璃衬底的能带结构有利于光生电子的快速转移和收集,进一步实现了 DSSCs 光伏表现的提升。

3) 经过优化各组分的质量分数,器件的短路电流为  $(20.5 \pm 0.1) \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压为  $(680 \pm 2) \text{ mV}$ , 填充因子为  $(61.9 \pm 0.1)\%$ , 能量转换效率为  $(8.63 \pm 0.1)\%$ 。与采用 3DGNs- $\text{TiO}_2$  和纯  $\text{TiO}_2$  作为光阳极的 DSSCs 相比,能量转化效率分别提高了 33.2% 和 73.9%。

### 参考文献:

- [1] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films[J]. Nature, 1991, 353(6346): 737-740.
- [2] TANG B, WANG S L, ZHANG J, et al. Three-dimensional graphene monolith-based composite: superiority in properties and applications[J]. International Materials Reviews, 2018, 63(3): 204-225.
- [3] SINGH A K, NITHYANANDHAN J. Amphiphilic indoline-based unsymmetrical squaraine dyes for dye-sensitized solar cells: modulating the dye- $\text{TiO}_2$ /electrolyte interface for nonaqueous and aqueous electrolytes[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(12): 13932-13942.
- [4] PEIRIS D S U, EKANAYAKE P, PETRA M I. Stacked rGO- $\text{TiO}_2$  photoanode via electrophoretic deposition for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. Organic Electronics, 2018, 59: 399-405.
- [5] CUONG D L T, VAN CUONG L, NGHIA L T T, et al. Synthesis of titanium dioxide/reduced graphene oxide nanocomposite by ultrasound-assisted mechanical mixing method for fabricating photoanode to upgrade the performance and stability of dye-sensitized solar cell[J]. Materials Research Bulletin, 2022, 156: 112000.
- [6] KUMAR K A, SUBALAKSHMI K, SENTHILSELVAN J. Effect of co-sensitization in solar exfoliated  $\text{TiO}_2$  functionalized rGO photoanode for dye-sensitized solar cell applications[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 96: 104-115.
- [7] WEN J Y, SUN Z C, QIAO Y, et al.  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene-reduced graphene oxide composite polymer-based printable electrolyte for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(3): 3329-3338.

- [8] HE Y F, ZHANG Z Y, WANG W Y, et al. Metal organic frameworks derived high-performance photoanodes for DSSCs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 825: 154089.
- [9] MOLOTO W, MBULE P, NXUMALO E, et al. Stabilizing effects of zinc(II)-benzene-1, 3, 5-tricarboxylate metal organic frameworks on the performance of  $\text{TiO}_2$  photoanodes for use in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 407: 113063.
- [10] GUIMARAES R R, PARUSSULO A L A, MATIAS T A, et al. Electrostatic blocking barrier as an effective strategy to inhibit electron recombination in DSSCs[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 255: 92-98.
- [11] GOMATHI M, SANKAR A, KANNAN S, et al. Tin selenide/carbon black nanocomposite-based high efficiency counter electrode for dye-sensitized solar cells (DSSCs)[J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 802: 139802.
- [12] TANG B, YU H G, HUANG W Q, et al. Three-dimensional graphene networks and RGO-based counter electrode for DSSCs[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(28): 15678-15685.
- [13] 闫朔, 黄俊尧, 饶永超, 等. 氧化石墨烯与 SDS 复配对水合物生成特性影响[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2020, 32(2): 68-73.
- [14] TANG B, HE Y F, ZHANG Z Y, et al. Influence of N doping and the functional groups of graphene on a RGO/ $\text{TiO}_2$  composite photocatalyst[J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(6): 1045-1054.
- [15] 董良飞, 蒋庭宇, 周美成, 等. 蜂窝型凹凸棒石黏土吸附气相甲醛研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2021, 33(2): 1-7.
- [16] ZHAO H H, ZHAO N, MATUS E V, et al. Preparation and modulation of Cu-BTC-(n)Br/MCFs with water stability and its application for  $\text{CO}_2$  capture[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107564.
- [17] ABBASI A R, KARIMI M, DAASBJERG K. Efficient removal of crystal violet and methylene blue from wastewater by ultrasound nanoparticles Cu-MOF in comparison with mechanosynthesis method[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 182-191.
- [18] AKBARI A, KARIMI-SABET J, GHOREISHI S M. Intensification of helium separation from  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$  by size-reduced Cu-BTC particles in Matrimid matrix[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117317.

(责任编辑:谭晓荷)