

双链结构有机光敏染料的合成及性能

王毅 庞茂印 于晓强* 王超磊 马廷丽

(大连理工大学, 精细化工国家重点实验室 大连 116023)

摘 要 设计合成了2个含双D- π -A结构的新型有机光敏染料DP1和DP2, 利用高分辨质谱(HRMS)、核磁共振氢谱及核磁共振碳谱对其结构进行了表征。研究了2个染料的光物理和电化学性质, 并将其应用于染料敏化太阳能电池(DSSCs)的制作中。在 $100 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ (AM 1.5) 模拟太阳光的照射下, 由染料DP2所制备的敏化太阳能电池的光电转化效率为4.10%; 开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)分别为0.63 V、 $8.59 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 和0.76。而在同等条件下, 由染料DP1所制作的染料敏化电池光电转化效率为3.83%。

关键词 双D- π -A, 有机光敏染料, 染料敏化太阳能电池(DSSCs), 光电转化效率

中图分类号: O644

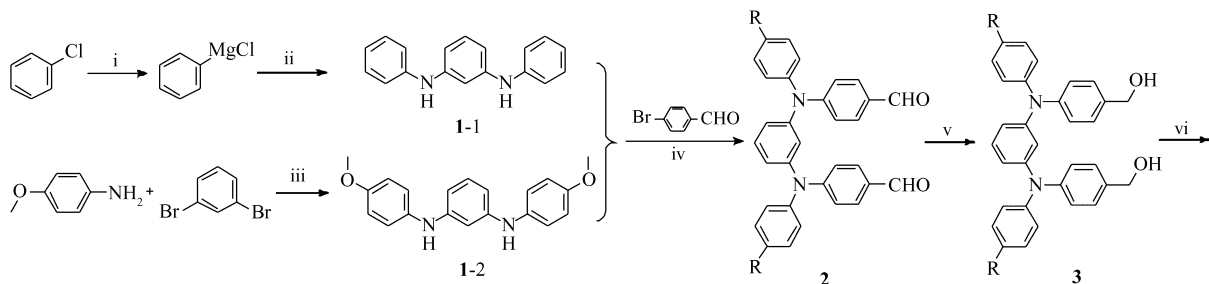
文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)06-0617-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20323

染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)具有理论光电转换效率高、成本低、原材料丰富、无毒和制作工艺简便等优点, 被认为是新型第三代太阳能电池。自1991年, Grätzel等^[1]发表第一例DSSCs以来, 其很快成为国内外的研究热点。光敏染料是染料敏化太阳能电池的核心部分, 其结构直接决定着电池的光电性能。目前, 钌吡啶染料(N719和N3等)被公认为是性能最好的光敏染料, 由其构建的太阳能电池最高光电转换效率已达11%~12%^[2-6]。但贵金属钌的价格昂贵、成本较高, 限制了其大规模应用。纯有机光敏染料因其摩尔消光系数高、合成简单和价格相对低廉等优点而引起研究者的极大兴趣^[7]。

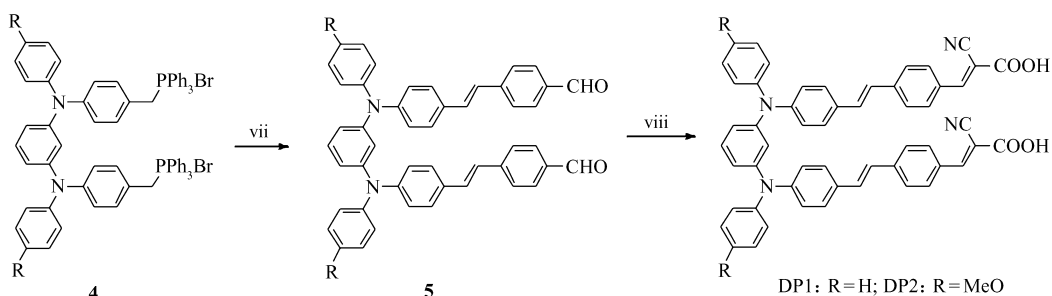
对于纯有机光敏染料的设计, 主要是通过 π -桥基的两端分别引入给电子基和吸电子基, 构成电子给体- π 桥基-电子受体(Donor- π -conjugation-Acceptor, D- π -A)的电子推拉体系^[8]。尽管基于纯有机光敏染料的DSSCs的最高光电转换效率已接近10%, 显示出良好的应用前景, 但这种D- π -A型纯光敏染料仍存在对纳米TiO₂膜表面的吸附能力差, 容易脱附而影响其长期稳定性问题。Cao课题组^[9-10]最近报道了一系列的双D- π -A染料分子用于DSSCs, 此类染料具有2个吸附基团, 有可能比单D- π -A结构染料对纳米TiO₂膜具有更高的吸附稳定性。本文设计合成了2个具有双链结构(双D- π -A)的新型光敏染料DP1和DP2。它们均以间苯二胺作为电子给体、氰基丙烯酸作为电子受体和吸附基团。与Cao课题组报道的双D- π -A染料(双D基团是由长烷基链连接, 导致2个A基团的距离过长)相比, 染料DP1和DP2的2个A基团的距离较近, 可使TiO₂表面上染料分子密度更大, 敏化效果更好。合成路线如Scheme 1所示。



2012-07-23 收稿, 2012-09-06 修回

国家自然科学基金资助项目(21102012, 20923006); 中央高校基本科研业务费专项资金(DUT12LK44, DUT12RC(3)62)

通讯联系人: 于晓强, 副教授; Tel/Fax: 0411-84986181; E-mail: yuxiaoqiang@dlut.edu.cn; 研究方向: 有机合成, 太阳能电池

Scheme 1 The synthetic road of the double D- π -A dyes

- i) Mg, I_2 , THF, N_2 , 70 $^{\circ}C$, 6 h; ii) *m*-dinitrobenzene, -20 $^{\circ}C$, 2 h, THF, $FeCl_2$, $NaBH_4$, -20 $^{\circ}C$ to r. t., 2 h;
 iii) $Pd(OAc)_2$, $P(t-Bu)_3 \cdot HBF_4$, $t-BuONa$, N_2 , toluene, 90 $^{\circ}C$, 20 h;
 iv) $Pd(OAc)_2$, $P(t-Bu)_3 \cdot HBF_4$, Cs_2CO_3 , N_2 , toluene, 80 $^{\circ}C$, 20 h; v) $NaBH_4$, CH_2Cl_2 , EtOH, r. t.; vi) $PPh_3 \cdot HBr$, $CHCl_3$, reflux;
 vii) 1,4-Phthalaldehyde, 18-Crown-6, K_2CO_3 , DMF, r. t.; I_2 , THF, reflux; viii) CH_3COOH , NH_4OAc , 120 $^{\circ}C$

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

HP1100LC/MSD 型质谱仪(美国惠普公司), Bruker Avance II 400M 型核磁共振仪(瑞士 BRUKER 公司), HP8453 型紫外-可见吸收光谱仪(美国惠普公司), PTI-C-700 型荧光光谱仪(美国 Photon Technology International 公司), BAS-100W 型电位工作站(美国 BS 公司), 光电性能测定所用光源为日本 Peccell 公司 PEC-L15 型太阳能模拟器, 光强采用日本夏普公司 BS-520 型标准硅电池校正。光电流密度-电压曲线(J - V)通过美国 Keithley 仪器公司 2601 型数字源表采集, 电池的光电流工作谱(IPCE)用日本 Peccell 公司 PEC-200 型测试仪器测试。间二硝基苯、对甲氧基苯胺和对苯二甲醛(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 间二溴苯(安耐吉化学)和溶剂(天津科密欧化学试剂有限公司)均为分析纯试剂。

1.2 光敏染料的合成

中间体 1-1 按文献[11]报道方法合成, 白色固体, 产率 54%; 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$), δ : 7.26 (dd, J = 7.8, 7.8 Hz, 4H), 7.14 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 6.92 (dd, J = 7.3, 7.3 Hz, 2H), 6.77 (dd, J = 2.1, 2.1 Hz, 1H), 6.63 (dd, J = 8.0, 2.1 Hz, 2H), 5.66 (br, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ : 144.4, 143.0, 130.3, 129.4, 121.2, 118.4, 110.3, 106.4, 77.5, 77.2, 76.9; MS (APCI) $C_{18}H_{16}N_2$ ($M + H^+$) 计算值: 261.1, 实测值: 261.1。

中间体 1-2 按文献[12]报道方法合成, 棕色固体, 产率 78%; 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$), δ : 7.05 ~ 7.08 (m, 5H), 6.86 (d, J = 11.9 Hz, 4H), 6.45 (s, 1H), 6.39 (d, J = 9.8 Hz, 2H), 5.42 (br, 2H), 3.78 (s, 6H); MS (APCI) $C_{20}H_{20}N_2O_2$ ($M + H^+$) 计算值: 321.2, 实测值: 321.2。

中间体 2 的合成(以 2-1 为例): 向 50 mL 反应器中, 加入 1.0 mmol (260.3 mg) 中间体 1-1、5.0 mmol (925.1 mg) 对溴苯甲醛、0.1 mmol (22.5 mg) $Pd(OAc)_2$ 、0.2 mmol (58.0 mg) 三叔丁基膦氟硼酸盐、5.6 mmol (1.8246 g) Cs_2CO_3 及 10 mL 甲苯, 80 $^{\circ}C$ 反应 24 h。反应完毕后, 冷却至室温, 用乙酸乙酯萃取。有机相用无水硫酸钠干燥后, 旋转蒸发除去溶剂, 经硅胶柱层析分离 V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 1:1 得中间体 2-1, 黄色固体, 产率 82%。 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$), δ : 9.9 (s, 2H), 7.64 ~ 7.68 (m, 4H), 7.34 (dd, J = 7.8, 7.8 Hz, 4H), 7.25 (dd, J = 4.0, 4.0 Hz, 2H), 7.11 ~ 7.20 (m, 5H), 7.02 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.97 (dd, J = 2.1, 2.1 Hz, 1H), 6.90 (dd, J = 8.0, 2.1 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, d_6 -DMSO), δ : 191.2, 152.7, 147.4, 145.8, 131.7, 130.5, 129.6, 126.7, 126.0, 123.0, 122.3, 119.8; MS (APCI) $C_{32}H_{24}N_2O_2$ ($M + H^+$) 计算值: 469.2, 实测值: 469.2。

同法制得中间体 2-2, 亮黄色固体, 产率 75%; 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$), δ : 9.78 (s, 2H), 7.64 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.10 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.95 (d, J = 8.6 Hz, 5H), 6.88 (dd, J = 14.3, 5.6 Hz, 7H), 3.82 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ : 190.4, 157.5, 153.1, 147.3, 138.4, 131.3, 130.5, 128.8, 128.4,

122.0, 121.1, 118.6, 115.1, 55.5; MS (APCI) $C_{34}H_{28}N_2O_2$ ($M + H^+$) 计算值: 529.2, 实测值: 529.3。

中间体 **3-1** 的合成: 向 100 mL 单口瓶中, 加入 1.0 mmol (468.6 mg) 中间体 **2-1**、7.5 mL 二氯甲烷、2.5 mL 无水乙醇及 2.2 mmol (83.7 mg) 硼氢化钠, 室温搅拌 2 h。反应完毕, 将反应液倾入水中, 用二氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥后, 旋转蒸发除去溶剂。经硅胶柱层析分离 (V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 1:1) 得中间体 **3-1**, 白色固体, 产率 84%; 1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ : 7.21 ~ 7.26 (m, 8H), 7.12 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 6.96 ~ 6.98 (m, 10H), 6.64 (s, 1H), 6.49 (dd, J = 8.1, 2.1 Hz, 2H), 5.09 ~ 5.11 (m, 2H), 4.43 (d, J = 5.6 Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO), δ : 148.6, 147.5, 145.9, 138.0, 130.6, 129.8, 128.3, 124.6, 124.0, 123.2, 117.7, 117.2, 63.0; MS (APCI) $C_{32}H_{28}N_2O_2$ ($M + H^+$) 计算值: 473.2, 实测值: 473.2。

同法制得中间体 **3-2**, 白色固体, 产率 87%; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 7.16 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.92 ~ 7.07 (m, 9H), 6.76 ~ 6.82 (m, 4H), 6.66 (dd, J = 2.1, 2.1 Hz, 1H), 6.53 (dd, J = 9.2, 4.6 Hz, 2H), 4.54 (s, 4H), 3.80 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ : 156.1, 148.8, 147.5, 140.3, 134.3, 129.5, 128.2, 127.2, 123.0, 117.1, 116.1, 114.7, 65.1, 55.5; MS (APCI) $C_{34}H_{32}N_2O_2$ ($M + H^+$) 计算值: 533.2, 实测值: 533.3。

中间体 **4-1** 的合成: 向装有回流冷凝管的三口瓶中, 加入 1.0 mmol (472.6 mg) 中间体 **3-1**、2.1 mmol (720.7 mg) $PPh_3 \cdot HBr$ 及 10 mL $CHCl_3$, 回流 2 h。冷却至室温, 旋转蒸发除去溶剂, 加入无水乙醚洗涤, 抽滤得中间体 **4-1**, 暗红色固体, 产率 97%。 1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ : 7.83 ~ 7.95 (m, 6H), 7.65 ~ 7.78 (m, 24H), 7.20 ~ 7.23 (m, 5H), 6.96 (dd, J = 17.2, 7.6 Hz, 6H), 6.86 (dd, J = 8.7, 2.2 Hz, 4H), 6.79 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.56 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.53 (dd, J = 8.0, 2.1 Hz, 2H), 5.12 (d, J = 15.0 Hz, 4H); MS (API ES) $C_{68}H_{56}Br_2N_2P_2$ ($M - Br^-$) 计算值: 1041.3, 实测值: 1041.3。

同法制得中间体 **4-2**, 暗红色固体, 产率 97%; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 7.68 ~ 7.80 (m, 20H), 7.59 ~ 7.63 (m, 10H), 7.01 ~ 7.03 (m, 8H), 6.83 ~ 6.85 (m, 4H), 6.79 (s, 2H), 6.69 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.37 (dd, J = 2.0, 2.0 Hz); MS (API-ES) $C_{70}H_{60}Br_2N_2O_2P_2$ ($M - Br^-$) 计算值: 1101.3, 实测值: 1101.3。

中间体 **5-1** 的合成: 向 100 mL 单口瓶中, 加入 2.12 mmol (284.4 mg) 对苯二甲醛、30 mg 18-冠醚-6、4.24 mmol (586.0 mg) 无水 K_2CO_3 及 25 mL DMF, 搅拌 3 min。经恒压滴液漏斗缓慢滴加 1 mmol (1.123 g) 中间体 **4-1** 的 25 mL DMF 溶液。滴加完毕, 室温反应 2 h。将反应液倾入水中并搅拌, 析出黄色固体。抽滤、真空干燥。将干燥后的黄色固体溶于 25 mL THF 中, 加入催化量碘, 回流反应 6 h。反应完毕, 冷却至室温, 加入稀氢氧化钠溶液除去碘。用二氯甲烷萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 用二氯甲烷为洗脱液上柱得中间体 **5-1**, 亮黄色固体, 产率 52%。 1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ : 9.95 (s, 2H), 7.84 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.74 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.55 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.40 (d, J = 16.5 Hz, 2H), 7.29 ~ 7.36 (m, 4H), 7.21 (dd, J = 12.3, 4.1 Hz, 3H), 7.08 ~ 7.10 (m, 6H), 7.00 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.69 (s, 1H), 6.65 (dd, J = 8.0, 2.1 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ : 191.5, 148.2, 147.8, 147.0, 143.8, 135.0, 131.7, 130.5, 130.3, 130.1, 129.4, 127.8, 126.6, 125.5, 124.8, 123.3, 123.0, 120.7, 119.3; MS (APCI) $C_{48}H_{36}N_2O_2$ ($M + H^+$) 计算值: 673.3, 实测值: 673.3。

同法制得中间体 **5-2**, 亮黄色固体, 产率 46%。 1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO), δ : 9.95 (s, 2H), 7.78 (dd, J = 43.6, 8.3 Hz, 8H), 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 16.4 Hz, 2H), 7.23 ~ 7.11 (m, 3H), 7.07 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.94 (m, 8H), 6.65 (s, 1H), 6.54 (dd, J = 8.1, 2.1 Hz, 2H), 3.75 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO), δ : 192.7, 156.8, 148.3, 147.9, 144.0, 139.5, 135.1, 132.0, 130.7, 130.5, 130.3, 128.5, 128.0, 127.1, 125.6, 122.2, 117.2, 116.9, 115.6, 55.7; MS (APCI) $C_{50}H_{40}N_2O_4$ ($M + H^+$) 计算值: 733.3, 实测值: 733.3。

染料 DP-1 的合成: 向 50 mL 单口瓶中, 加入 0.5 mmol (336.4 mg) 中间体 **5-1**、2 mmol (170 mg) 氰基乙酸及 5 mL 乙酸。120 $^{\circ}C$ 下反应 10 h。冷却至室温, 析出固体。加入少量水, 抽滤。固体依次用水、甲醇、正己烷快速洗涤, 得粗产物。取适量 THF 恰好完全溶解粗产物, 将此溶液倾入甲醇中, 析出固体, 抽

滤得染料 DP1, 砖红色固体, 产率 46%。¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO), δ: 8.26 (s, 2H), 7.99 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.72 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.54 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.40 (d, J = 16.3 Hz, 2H), 7.37 ~ 7.28 (m, 4H), 7.21 (dd, J = 16.3, 9.9 Hz, 2H), 7.07 (dd, J = 18.0, 9.7 Hz, 6H), 7.00 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.87 (s, 1H), 6.61 ~ 6.72 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, d₆-DMSO), δ: 163.5, 153.3, 147.7, 147.0, 146.3, 142.2, 131.3, 130.8, 130.5, 130.1, 129.6, 128.1, 126.8, 125.5, 124.6, 123.7, 123.0, 119.0, 118.1, 116.6, 102.5; MS (API-ES) C₅₄H₃₈N₄O₄ (M - H⁺) 计算值: 805.3, 实测值: 805.3。

同法制得染料 DP2, 黑红色固体, 产率 43%; ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO), δ: 8.26 (s, 2H), 8.00 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.72 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.51 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.39 (d, J = 16.3 Hz, 2H), 7.16 (dd, J = 15.9, 6.9 Hz, 3H), 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 6.88 ~ 6.99 (m, 8H), 6.65 (s, 1H), 6.55 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.75 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, d₆-DMSO), δ: 164.0, 156.8, 153.7, 148.3, 147.9, 142.7, 139.4, 131.9, 131.7, 130.6, 130.5, 130.3, 128.5, 128.0, 127.2, 125.5, 122.2, 117.3, 116.9, 115.6, 103.0, 55.7; MS (API-ES) C₅₆H₄₂N₄O₆ (M - H⁺) 计算值: 865.3, 实测值: 865.3。

2 结果与讨论

2.1 染料的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

光敏染料 DP1 和 DP2 在 THF 溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱见图 1, 相应的数据见表 1。从图 1 可以看到, 2 个染料均在 290 ~ 550 nm 之间有较好的吸收, 符合光敏剂应具备的光谱范围。320 nm 附近的吸收峰归属于染料的 π-π* 电子跃迁, 440 nm 附近的吸收峰是染料被光激发后从 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的能级跃迁所引起的^[13]。染料 DP1 和 DP2 的最大吸收波长分别为 437 和 445 nm, 最大波长处的摩尔消光系数分别为 6.3 × 10⁴ 和 5.4 × 10⁴ / (mol·cm)。

2.2 染料的电化学性能

经循环伏安法测试表明 (表 1), DP1 和 DP2 的 LUMO 轨道能态的氧化电位分别为 -1.29 和 -1.46 V (vs. NHE), 均远负于 TiO₂ 导带能态的氧化电位 (约 -0.5 V vs. NHE), 表明激发态染料分子电子能有效地注入到 TiO₂ 的导带中; DP1 和 DP2 的 HOMO 轨道能态的氧化电位分别为 1.06 和 0.95 V (vs. NHE), 均正于电解质的氧化还原电对的氧化电位 (约 0.4 V vs. NHE), 表明氧化态染料均能被 I⁻/I₃⁻ 还原再生。所以, 从氧化电位角度上讲, 这 2 个染料适合作为用碘基电解质的 DSSCs 的光敏剂。另外, 染料分子 DP1 的 R 基团为 H, 而染料分子 DP2 的 R 基团为供电子基团甲氧基; 与染料分子 DP2 相比, 染料分子 DP1 的给体部分 (三苯胺) 电子云密度更低, 其 HOMO 轨道能态的氧化电位更正 (1.06 V), 与电解质中的氧化还原电对的氧化电位 (约 0.4 eV vs. NHE) 相差更大, 显示电解质对氧化态染料的还原驱动力更大。

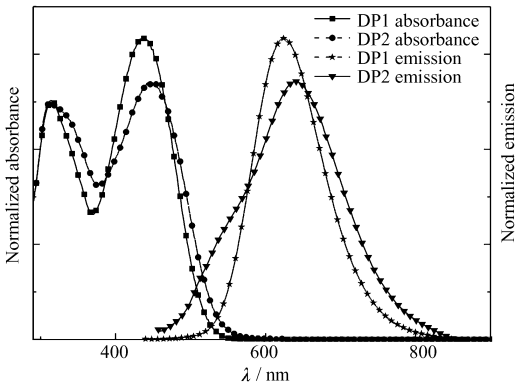


图 1 染料 DP1 和 DP2 在四氢呋喃溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱
Fig. 1 Normalized UV-Vis and fluorescence spectra of DP1 and DP2 in THF

表 1 染料 DP1 和 DP2 的紫外可见吸收光谱、荧光发射光谱和循环伏安谱数据						
Table 1 Data of UV-Vis absorption and fluorescence spectra as well as cyclic voltammogram of dyes DP1 and DP2						
Dyes	Absorption ^a		Emission ^a		Oxidation potential	
	λ _{max} /nm	ε at λ _{max} [/(L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)]	λ _{max} /nm	E _{ox} /V ^b (vs. NHE ^c)	E ₀₋₀ /V (Abs/E _m ^d)	E _{ox} - E ₀₋₀ /V (vs. NHE)
DP1	437	63 470	625	1.06	2.35	-1.29
DP2	445	54 356	640	0.95	2.41	-1.46

a. Absorption and emission spectra were measured in THF, with a concentration of 1.0 × 10⁻³ mol/L at room temperature; b. the oxidation potential of the dyes was measured under the following conditions: working electrode, Pt; electrolyte, 0.1 mol/L tetrabutylammonium hexafluorophosphate, n-Bu₄NPF₆ in THF; scan rate: 0.1 V/s, potentials measured vs Fe³⁺/Fe were converted to NHE by addition of +0.63 V; c. normal hydrogen electrode; d. the E₀₋₀ energies were estimated from the intercept of the normalized absorption and emission spectra.

2.3 染料敏化太阳能电池的光电转换性能

利用染料敏化太阳能电池的光电流密度-电压曲线,可以直接评价电池的光电性能,但测试条件对光电性能的影响较大。因此,首先对染浴浓度、染浴溶剂进行了优化,优化的测试条件为:溶剂为 THF/CH₂Cl₂混合溶剂(体积比 3:1),染浴浓度为 0.2 mmol/L。染料 DP1 和 DP2 敏化的太阳能电池 *J*-*V* 曲线见图 3,相关性能数据见表 2。

表 2 光敏染料 DP1、DP2 和 N719 敏化 DSSCs 的光电性能数据^a
Table 2 Photovoltaic performances of DSSCs sensitized by dyes DP1, DP2 and N719^a

Dyes	<i>V</i> _{oc} /V	10 ³ <i>J</i> _{sc} /(A·cm ⁻²)	FF	η/%
DP1	0.69	7.42	0.75	3.83
DP2	0.63	8.59	0.76	4.10
N719	0.75	15.10	0.74	8.30

a. The DSSCs had an active area of ~ 0.16 cm² in an electrolyte composed of from 0.06 mol LiI, 0.03 mol I₂, 0.1 mol guanidinium thiocyanate, 0.6 mol 1-propyl-3-methylimidazolium iodide(PMII), and 0.5 mol *tert*-butyl-pyridine in acetonitrile.

测试结果说明,DP2 及 DP1 染料敏化太阳能电池的光电转换效率分别为 4.10% (*J*_{sc}=8.59 × 10⁻³ A/cm², *V*_{oc}=0.63 V,FF=0.76) 和 3.83% (*J*_{sc}=7.42 × 10⁻³ A/cm², *V*_{oc}=0.69 V,FF=0.75),比同等条件下染料 N719 敏化太阳能电池的光电转换效率 8.30% 低很多。由于染料 DP2 敏化太阳能电池的电流密度高,所以染料 DP2 的光电效率要高于 DP1。电化学测试表明,染料 DP2 的 LUMO 轨道能态下的氧化电位 -1.46 V 要比 DP1 的 LUMO 轨道能态下的氧化电位 -1.29 V 更负,表明染料 DP2 被光激发后其电子更容易注入 TiO₂ 的导带,因而 DP2 具有更高的短路电流密度。而染料 DP2 的开路电压 *V*_{oc} 却比 DP1 的低,*V*_{oc} 的降低与 TiO₂/染料/电解质界面的电子复合增加有关,也说明染料 DP2 比 DP1 更易产生暗电流。

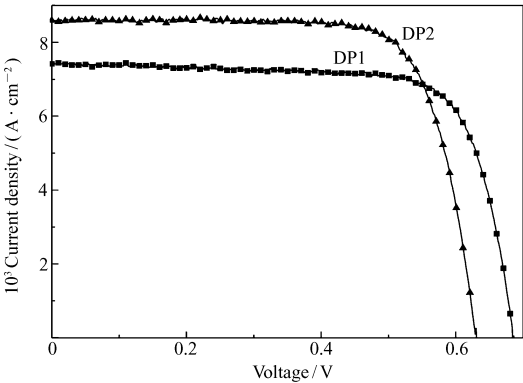


图2 染料 DP1 和 DP2 在染料敏化太阳能电池中的 *J*-*V* 曲线
Fig.2 *J*-*V* curves of the DSSC sensitized by dyes DP1 and DP2

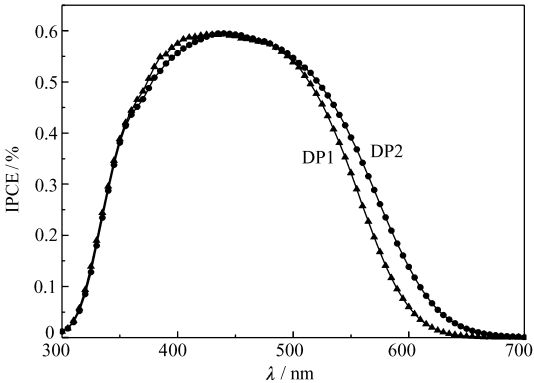


图3 染料 DP1 和 DP2 敏化 DSSCs 的 IPCE 谱
Fig.3 IPCE spectra of DSSCs sensitized by DP1 and DP2 dyes

2.4 染料敏化太阳能电池的单色光转换效率

染料敏化太阳能电池的单色光电转换效率(IPCE)随入射光波长的变化见图 3。由图 3 可知,2 个染料的敏化电池 IPCE 谱范围与紫外-可见吸收光谱范围基本一致。染料 DP1 在 430 nm 处,达到了 59% 的最大 IPCE 值,DP2 给体部分(三苯胺)由于带有给电子基团甲氧基,使其 HOMO 值比 DP1 的更负,吸收发生了红移,在 440 nm 处达到 60% 的最大 IPCE。相对于染料 DP1,DP2 具有更宽的光吸收范围,且发生红移,因此,其短路电流密度更高。

3 结 论

合成的 2 个双 D-π-A 结构新型有机光敏染料(DP1 和 DP2)的电化学性能测试表明,染料 DP1 和 DP2 的 LUMO 能级氧化电位均比 TiO₂ 导带的电位更负,HOMO 能级的氧化电位均比电解质 I⁻/I₃⁻ 的电

位更正,符合染料激发态电子向 TiO_2 导带注入和染料还原再生的要求。将染料 DP1 和 DP2 应用于染料敏化太阳能电池中,其光电转换效率分别为 3.83% ($J_{\text{sc}} = 7.42 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.69 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.75$) 和 4.10% ($J_{\text{sc}} = 8.59 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.63 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.76$)。由于具有双 D- π -A 结构的染料 DP1 和 DP2 含有 2 个吸附基团,可在 TiO_2 表面以双键合的形式存在,可望提高染料在 TiO_2 纳米膜表面的吸附稳定性,从而为延长染料敏化太阳能电池的使用寿命提供一种新思路。

参 考 文 献

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A Low-Cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Titanium Dioxide Films [J]. *Nature*, 1991, **353**:737-740.
- [2] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, *et al.* Conversion of Light to Electricity by *cis*- X_2 bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) Charge-transfer Sensitizers (X = Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**:6380-6390.
- [3] Nazeeruddin M K, Klein C, Liska P, *et al.* Synthesis of Novel Ruthenium Sensitizers and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells [J]. *Coord Chem Rev*, 2005, **249**:1460-1467.
- [4] Haque S A, Handa S, Peter K, *et al.* Super Molecular Control of Charge Transfer in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Films; Towards a Quantitative Structure-Function Relationship [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**:5740-5744.
- [5] Kuang D, Moser J, Evans N, *et al.* High-Efficiency and Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on a High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer and Nonvolatile Electrolyte [J]. *Adv Mater*, 2007, **19**:1133-1137.
- [6] Choi H, Baik C, Kim S, *et al.* Molecular Engineering of Hybrid Sensitizers Incorporating an Organic Antenna into Ruthenium Complex and Their Application in Solar Cells [J]. *New J Chem*, 2008, **32**:2233-2237.
- [7] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, *et al.* Dye-Sensitized Solar Cell [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**:6595-6663.
- [8] Amaresh M, Markus K R F, Peter B. Metal-free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: from Structure; Property Relationship to Design Rules [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**:2474-2499.
- [9] Cao D, Peng J, Hong Y, *et al.* Enhanced Performance of the Dye-Sensitized Solar Cells with Phenothiazine-based Dyes Containing Double D-A Branches [J]. *Org Lett*, 2011, **13**:1610-1613.
- [10] Hong Y, Liao J, Cao D, *et al.* Organic Dye Bearing Asymmetric Double Donor- π -Acceptor Chains for Dye-Sensitized Solar Cells [J]. *J Org Chem*, 2011, **76**:9554-9560.
- [11] Ioanis S, Paul K. A New Method for the Selective Amination of 1,3- and 1,4-Dinitrobenzenes and Protected Nitroanilines Leading to Polyfunctional 1,3- and 1,4-Disubstituted Anilines [J]. *Synlett*, 2004, **6**:955-958.
- [12] Bushby R, Kilner C A, Taylor N, *et al.* Disjoint and Coextensive Ammonium Radicalcations; a General Problem in Making Ammonium Radical Cation Based High-spin Polymers [J]. *Tetrahedron*, 2007, **63**:11458-11466.
- [13] Lin J, Elangovan A, Ho T. Structure-property Relationships in Conjugated Donor-Acceptor Molecules Based on Cyanoanthracene: Computational and Experimental Studies [J]. *J Org Chem*, 2005, **70**:7397-7407.

Synthesis and Performance of Organic Photosensitized Dyes Having Double Chain Structure

WANG Yi, PANG Maoyin, YU Xiaoqiang*, WANG Chaolei, MA Tingli

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract Two novel organic dyes with double D- π -A branches were designed and synthesized as sensitizers for dye sensitized solar cells (DSSCs). These dyes were characterized by mass spectrometry (MS), proton nuclear magnetic resonance spectrometry (^1H NMR), and carbon nuclear magnetic resonance spectrometry (^{13}C NMR). The photophysical and electrochemical properties of these two dyes were studied. Relatively high light to electricity conversion efficiency (η) of 4.10% was achieved using dye DP2 as a sensitizer (open-circuit photovoltage $V_{\text{oc}} = 0.63 \text{ V}$, short-circuit photocurrent density $J_{\text{sc}} = 8.59 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ and fill factor $\text{FF} = 0.76$) under $100 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ (AM 1.5G). An efficiency of 3.38% for DSSCs based on dye DP1 was observed under the same conditions.

Keywords double D- π -A branches, organic dyes, dye-sensitized solar cell, light to electricity conversion efficiency