

图 3 香豆素染料结构图

Fig. 3 Molecular structures of coumarin dyes

最大值达到 73%，总能量转换效率提高到 5.2%。

### 3.3 多烯类染料

2003 年, Arakawa<sup>[27]</sup> 研究小组先后报道了一类多烯 NKX-2569(图 4)。他们在烯烃的一端引入羧基和氰基作为吸附基团和吸电子基团, 在另一端引入 N,N-二烷基苯胺作为给电子基团。通过增强烯烃的共轭程度红移这一类化合物的吸收光谱, 而通过吸电子基团和给电子基团对电子云分布的影响增强化合物的分子内电荷转移和电荷分离作用。NKX-2569 敏化的太阳电池总能量转换效率高达 6.8%, 表明多烯染料在 DSC 领域也有很好的应用前景。

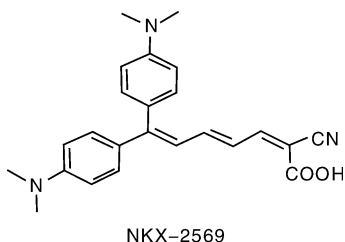


图 4 多烯类染料结构图

Fig. 4 Molecular structures of polyene dyes

### 3.4 吲哚类染料

2003 年, Horiuchi 等<sup>[28]</sup> 人报道了一类吲哚光敏染料 D102(图 5), 光电转换效率达 6.1%, 在相同的条件下, N3 染料的光电转换效率为 6.3%, 而香豆素染料 NKX-2311 敏化电池的效率只有 3.3%。2004 年, Horiuchi 等<sup>[29]</sup> 人通过在 D102 染料骨架的罗丹宁受体部分再增加一个罗丹宁基团, 得到了另一种吲哚染料 D149(图 5), 吸收光谱红移, 光电转换效率提高到 8.0%。2006 年, Grätzel 研究组<sup>[30]</sup> 通过对二氧化钛电极结构的优化, 使得 D149 染料敏化的太阳能电池的效率达到 9.0%。

2008 年, 他们又在 D149 染料基础上, 将电子受体部分的乙基用正辛基代替, 得到吲哚染料 D205(图 5), 通过长碳链的引入, 有效地防止了二氧化钛中的电子与电解质的复合, 并通过在染料溶液中加入脱氧鹅胆酸, 有效地防止染料聚集, 测得 D205 的染料敏化的太阳能电池的效率达到 9.5%<sup>[31]</sup>, 这是目前基于纯有机光敏染料的太阳能电池的最高效率。2010 年, Pastore 撰写 3 篇文章<sup>[32-34]</sup>, 结合实验数据开始对纯有机染料 D102, D149, I0, L2, L3, L4, D4, D5, JK2, C217 进行量子化学的理论研究, 对有机染料分子的结构、轨道能级、表面能及有机染料的老化机制做了研究, 为新的有机染料的合成得出很有价值的规律。

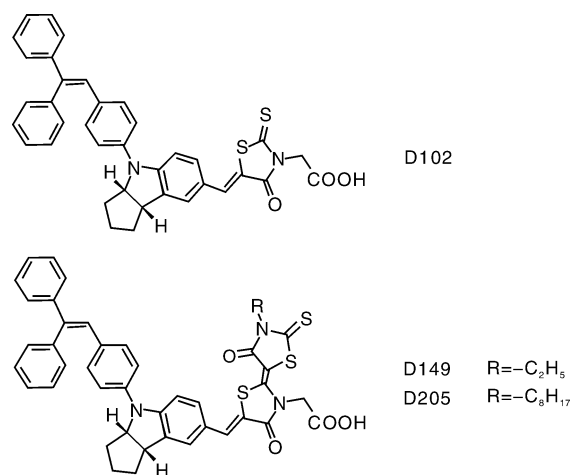


图 5 吲哚类染料结构图

Fig. 5 Molecular structures of indole dyes

### 3.5 其他染料

近几年还发展了一些其他的有机光敏染料, 也都取得了比较好的效果。

2006 年, Hagberg 等人报道了一类简单的三苯胺类染料 D5<sup>[35]</sup>(图 6), 此类染料以三苯胺为电子给体, 噻吩乙烯为桥基, 氰基丙烯酸为电子受体, 其电池总效率达到 5.0%, 相同条件下 N719 敏化电池的总效率为 6.0%。2007 年, Hwang 等将染料 D5 的噻吩环改为苯环, 合成了染料 TA-St-CA<sup>[36]</sup>(图 6), 效率达到 9.1%, 相同测试条件下, N719 染料的效率为 10.1%。2008 年, Hagberg 等又引入甲氧基到三苯胺上和引入多个三苯胺基团的方法, 合成了三苯胺类染料 D7、D9 和 D11<sup>[37]</sup>(图 6), 发现甲氧基的引入可有效的提高染料的效率, 其中 D11 染料效率最高, 可达 7.0%, 当这些染料用于制成全固态时, D9 染料效率最高, 可达 3.3%。

2007 年, 报道了一系列吩噻嗪有机光敏染料<sup>[38]</sup>(图 7), 该类染料合成方法简单。通过改变电子受体, 发现以氰基乙酸为电子受体的吩噻嗪染料 T2-1 光电转换效

率达到 5.5%，而以罗丹宁乙酸为电子受体的吩噻嗪染料 T2-3 效率为 1.9%，在同样测试条件下，以 N3 染料作为光敏染料的太阳能电池的光电转换效率为 6.2%。

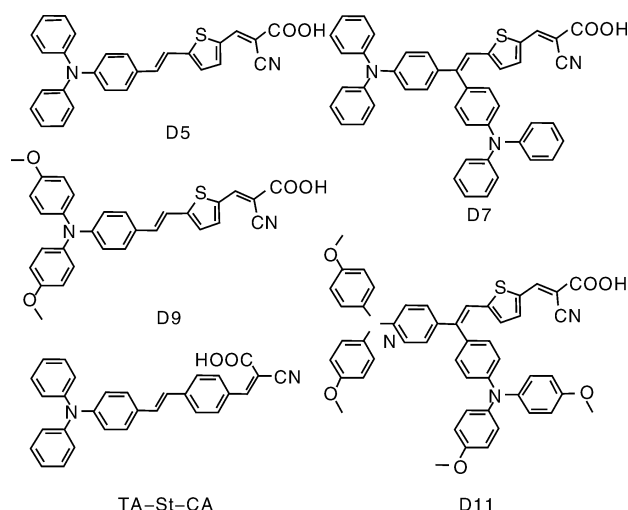


图 6 三苯胺类染料结构图

Fig. 6 Molecular structures of triphenylamine dyes

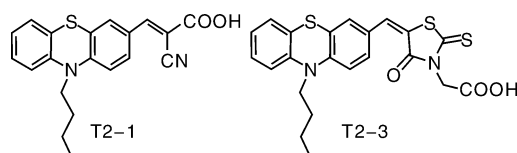


图 7 噻吩嗪类染料结构图

Fig. 7 Molecular structures of phenothiazine dyes

特别值得一提的是，2008 年，中科院长春应化所王鹏研究小组开发的中国品牌染料 C101<sup>[39]</sup> 在国际标准实验室测试功率转化效率已达到了 11.9%，这是目前国际上报道的染料敏化太阳能电池的最高效率。同年，制备的具有高吸收系数的钌染料 C103 结合低挥发性电解质和离子液体电解质，可制备出长期光热稳定的功率转化效率分别为 9.7% 的染料敏化太阳能电池<sup>[40]</sup>，刷新了实用型染料敏化太阳能电池的世界记录。具有自主知识产权的染料 C203<sup>[41]</sup> (图 8) 在国际标准实验室初步测试光电转化效率达到 8.0%。将这个低成本的 C203 染料与最近开发的共熔离子液体电解质相结合，可制备出功率转化效率达 7%、长期光热稳定的实用化染料敏化太阳能电池。2009 年，该小组合成新染料 C106<sup>[42]</sup>，并采用了极化的连续介质模型对染料 C101，C106 和 Z907 进行了量化研究，计算了其能级及分子表面构图，合成的新染料不但摩尔消光系数高，而且效率也达到 11.4%。是一种相当有前景的染料。同年，该研究组合成的有机染料 Z217<sup>[43]</sup>，稳定性好，效率达到 9.8%。此工作首次证明：通过染料分子工程化研究，可实现染料敏化太阳电

池在使用不挥发性电解质和使用挥发性电解质时产生相同的光电流。

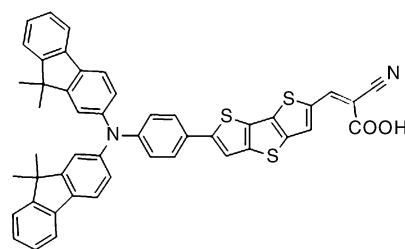


图 8 C203 染料结构图

Fig. 8 The structure of C203 dye

## 4 结 语

目前，DSC 电池已经引起世界各国科学家的广泛关注。综观近期文献报道可以看出光敏染料研究还存在很多问题，金属有机染料使用最广，但价格昂贵，合成复杂；卟啉类染料稳定性需要提高，酞菁类染料稳定性虽好，可是转化效率太低。纯有机染料近年来发展较快，但引起人们的重视不够；设计和合成光谱响应范围大、电子注入效率高、耐光照、稳定性高的敏化剂是未来发展的方向。寻找低成本而性能良好的敏化染料成为当前的研究热点。

## 参考文献 References

- [1] O' Regan B, Grätzel M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> [J]. *Nature*, 1991, 353: 737 - 739.
- [2] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, *et al.* Conversion of Light to Electricity by Cis-X<sub>2</sub>Bis (2, 2'-Bipyridyl-4, 4'-Dicarboxylate) Ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> and SCN<sup>-</sup>) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6 382 - 6 390.
- [3] Nazeeruddin M K, Angelis F D, Fantacci S, *et al.* Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16 835 - 16 847.
- [4] Grätzel M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells [J]. *Accounts Chem Re*, 2009, 42: 1 788 - 1 798.
- [5] Olea A, Ponce C, Sebastian P J. Electron Transfer via Organic Dyes for Solar Conversion [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1999, 59: 137 - 143.
- [6] Balzani V, Juris A, Venturi H, *et al.* Harvesting Sunlight by Artificial Supramolecular Antenna [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1995, 38: 159 - 173.
- [7] Bignozzi C A, Argazzi R, Scandola F, *et al.* Photo Sensitization

- of Wide Bandgap Semiconductors with Antenna Molecules [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1995, 38: 187–198.
- [8] Jing B W, Zhang M A. Advances in Dye Sensitized Solar Cell [J]. *Chinese Sci Bull*, 1997, 42: 1 937–1 947.
- [9] Hara K, Sayama K, Suga S, *et al.* A Coumarin-Derivative Dye Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cell Having a High Solar-Energy Conversion Efficiency up to 5.6% [J]. *Chem Commun*, 2001(6): 569–570.
- [10] Hara K, Sato T, Katoh R, *et al.* Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(2): 597–606.
- [11] Hara K, Kurashige M, Dan-oh Y. Design of New Coumain Dyes Having Thiophene Moieties for Highly Efficient Organic-Dye-Sensitized Solar Cells [J]. *New J Chem*, 2003, 27(5): 783–785.
- [12] Wang Z S, Hara K, Dan-oh Y, *et al.* Photophysical and (Photo) Electrochemical Properties of a Coumarin Dye [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(9): 3 907–3 904.
- [13] Wang Z S, Cui Y, Hara K, *et al.* A High-Light-Harvesting-Efficiency Coumarin Dye for Stable Dye-Sensitized Solar Cells [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(8): 1 138–1 141.
- [14] Hara K, Tachibana Y, Ohga Y, *et al.* Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells Based on Novel Coumarin Dyes [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 77(1): 89–103.
- [15] Zhang Li(张莉), Yang Maizhi(杨迈之), Gao Enqin(高恩勤), *et al.* 五甲川菁染料的敏化作用及其在 Grätzel 型太阳能电池中的应用 [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2002, 21: 1 543–1 546.
- [16] Gao F G, Bard A J, Kispert L D, *et al.* Photocurrent Generated on a Carotenoid-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Mesoporous Electrode [J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 2000, 130: 49–56.
- [17] Sayama K, Hara K, Ohga Y, *et al.* Significant Effects of the Distance between the Cyanine Dye Skeleton and Semiconductor Surface on Photoelectrochemical Properties of Dye-Sensitized Porous Semiconductor Electrodes [J]. *New J Chem*, 2001, 25: 200–202.
- [18] Wang Z S, Li F Y, Huang C H, *et al.* Photoelectric Conversion Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes Sensitized with Hemicyanine Derivatives [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 9 676–9 682.
- [19] Wang Z S, Li F Y, Huang C H. Highly Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films with Styryl Benzothiazolium Propylsulfonate [J]. *Chem Commun*, 2000, 20: 2 063–2 064.
- [20] Wang Z S, Li F Y, Huang C H. Photocurrent Enhancement of Hemicyanine Dyes Containing RSO<sub>3</sub> – Group through Treating TiO<sub>2</sub> Films with Hydrochloric Acid [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 9 210–9 217.
- [21] Yao Q H, Shan L, Li F Y, *et al.* An Expanded Conjugation Photosensitizer with Two Different Adsorbing Groups for Solar Cells [J]. *New J Chem*, 2003, 27: 1 277–1 283.
- [22] Yao Q H, Meng F S, Li F Y, *et al.* Photoelectric Conversion Properties of Four Novel Carboxylated Hemicyanine Dyes on TiO<sub>2</sub> Electrode [J]. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1 048–1 053.
- [23] Yao Qiaohong(姚巧红), Shan Lu(单璐), Li Fuyou(李富友), *et al.* TiO<sub>2</sub> 纳米晶电极上半菁衍生物分子设计中空间位阻效应的研究 [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2003, 61: 647–652.
- [24] Chen Y S, Li C, Zeng Z H, *et al.* Efficient Electron Injection Due to a Special Adsorbing Groups' Combination of Carboxyl and Hydroxyl: Dye-Sensitized Solar Cells Based on New Hemicyanine Dyes [J]. *J Mater Chem*, 2005, 15(16): 1 654–1 661.
- [25] Tennakone K, Kumara G, Kottegoda I R M, *et al.* Sensitization of Nano-Porous Films of TiO<sub>2</sub> with Santalin (Red Sandalwood Pigment) and Construction of Dye-Sensitized Solid-State Photovoltaic Cells [J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 1998, 117: 137–142.
- [26] Kay A, Gratzel M. Photosensitization of Titania Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins [J]. *J Phys Chem*, 1993, 97: 6 272–6 277.
- [27] Hara K, Kurashige M, Ito S, *et al.* Solar Energy Novel Polyene Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells [J]. *Chem Commun*, 2003(2): 252–253.
- [28] Hara K, Tachibana Y, Ohga Y, *et al.* Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells Based on Novel Coumarin Dyes [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2003, 77: 89–103.
- [29] Cherian S, Wamser C C. Adsorption and Photoactivity of Tetra(4 – Carboxyphenyl) Porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO<sub>2</sub> [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 3 624–3 629.
- [30] Fungo F, Otero L A, Sereno L, *et al.* Synthesis of Porphyrin Dyads with Potential Use in Solar Energy Conversion [J]. *J Mater Chem*, 2000, 10: 645–650.
- [31] Ito S, Zakeemddin S M, Humphry-Baker R. High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> Electrode Thickness [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 1 202–1 205.
- [32] Pastore M, De Angelis F. Aggregation of Organic Dyes on TiO<sub>2</sub> in Dye-Sensitized Solar Cells Models: an *Abinitio* Investigation [J]. *ACS Nano* 2010(4): 1 556–1 562.
- [33] Pastore M, Mosconi E, De Angelis F, *et al.* A Computational Investigation of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Benchmark, Strategies, and Open Issues [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 7 205–7 212.
- [34] Pastore M, Fantacci S, De Angelis, *et al.* Determination of Ground and Excited State Oxidation Potentials of Organic Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22 742–22 750.
- [35] Hagberg D P, Hagfeldt A, Sun L, *et al.* A Novel Organic Chromophore for Dye Sensitized Nanostructured Solar Cells [J].

- Chem Commun*, 2006, 21: 2 245 – 2 247.
- [36] Hwang S, Lee J H, Kim C, *et al.* A Highly Efficient Organic Sensitizer for Dye Sensitized Solar Cells [J]. *Chem Commun*, 2007, 46: 4 887 – 4 889.
- [37] Hagberg D P, Yum J H, Hagfeldt A. Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cell Applications [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6 259 – 6 266.
- [38] Tian H, Yang X, Sun L, *et al.* Phenothiazine Derivatives for Efficient Organic Dye Sensitized Solar Cells [J]. *Chem Commun*, 2007, 36: 3 741 – 3 743.
- [39] Bai Y, Cao Y M, Zhang J, *et al.* High Performance Dye Sensitized Solar Cells Based on Solvent Free Electrolytes Produced from Eutectic Melts[J]. *Nature Mater*, 2008, 7 (8) : 626 – 630.
- [40] Shi D, Pootrakulchote N, Li Renzhi, *et al.* New Efficiency Records for Stable Dye Sensitized Solar Cells with Low Volatility and Ionic Liquid Electrolytes[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112 (44) : 17 046 – 17 050
- [41] Qin H, Wenger S, Xu M. An Organic Sensitizer with a Fused Dithienothiophene Unit for Efficient and Stable Dye Sensitized Solar Cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(29) : 135 – 138.
- [42] Cao Y, Bai Y, Yu Q. Dye-Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2 – (Hexylthio) Thiophene Conjugated Bipyridine[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6 290 – 6 297.
- [43] Zhang G, Bala H, Cheng Y, *et al.* High Efficiency and Stable Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Chromophore Featuring a Binary  $\pi$ -Conjugated Spacer[J]. *Chem Commun*, 2009, 16: 2 198 – 2 200.

## 美合成出捕获纳米离子的分子笼

最近，美国纽约大学布法罗分校化学家合成出一种能捕获纳米离子的微小分子笼，可用于提纯纳米材料。分子笼由微小的有机分子管道组成。这种名为“瓶刷分子”的有机分子内部用特殊方法做成中空，并使其内壁带上负电荷以选择性地吞掉那些带正电的粒子。分子笼还能做成不同大小，以捕捉不同大小的分子猎物。

瓶刷分子就像一个圆形的发刷，沿主干周围伸出许多毛发似的分子。研究人员把这些“瓶刷”缝在一起，再把分子浸入水中使其变成中空，围绕核心黏附上一层带负电的羧酸基，就成了陷阱式的笼子结构——内壁带有负电的纳米管。

他们还设计了一系列实验来测试这种笼子的捕获能力。其中一种双层笼被称为鸡尾酒瓶，底层由含纳米管的氯仿溶液构成，顶层由含带正电荷染料的水基溶液构成。将这种鸡尾酒摇 5 min，纳米管互相碰撞陷落在染料中，从而将染料带入氯仿溶液中（染料不会溶解在氯仿中）。另一种精心制作的纳米管笼能从水溶液中提取直径仅 2.8 nm、带正电的树状聚合物分子，而将 4.3 nm 的树状聚合物分子留在溶液中。要想从纳米管中释放出捕获的粒子，只需简单地降低氯仿溶液的 pH 值，就会关闭笼子内部的负电荷，释放出其中的粒子。

研究人员指出，这些笼子能使单调乏味的工作加快速度，比如把大量量子点从小量子点中分离，或按尺寸和电荷分离不同的蛋白质。

该研究领导人、纽约大学布法罗分校化学副教授加维德·瑞耶夫说：“分子及纳米材料的形状和大小与它们的用途密切相关，我们的分子笼能按事先确定的规格尺寸把这些粒子分离开，能为那些先进材料生产统一的原材料，就像为建筑商生产同样大小的瓷砖或砖块。科学家也需要同样规格的纳米粒子，但在纳米尺度上要生产出完全一样的性能良好的材料，还有很长的路要走。”

此外，瑞耶夫小组还在研究瓶刷分子的更多应用，如以瓶刷分子为基材的纳米薄膜，可用于滤水；多层组装的瓶刷聚合物，能像蝴蝶翅膀那样反射可见光。

(来源：科技日报)