

## 三苯胺类太阳能电池染料敏化剂的研究进展

于奕峰, 胡智超, 吕海军, 王晓佳, 陈爱兵, 刘磊

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

**摘要:**染料敏化太阳能电池(简称 DSSC)以成本低、易于制造、可大面积生产和环保的特点受到广泛关注。染料敏化剂是 DSSC 的核心组成部分,起着收集太阳光并将激发态电子注入到半导体导带的作用,对光电转换效率至关重要。有机染料易于合成,通过分子设计可以调控光物理和电化学特性。三苯胺是强的供电子基团,其非平面空间结构使得染料分子聚集程度减弱,这些性能均有利于提高染料的吸收性能和电子传输效率。以三苯胺或取代三苯胺作为给电子体的有机染料敏化剂,提高了太阳能电池的光电转化效率,是近年来的研究热点。

**关键词:**有机光化学;太阳能电池;敏化染料;三苯胺;进展

**中图分类号:**TM914.4 **文献标志码:**A

## Research progress of triphenylamine dye sensitizers of solar cells

YU Yifeng, HU Zhichao, LYU Haijun, WANG Xiaojia, CHEN Aibing, LIU Lei

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

**Abstract:** Dye-sensitized solar cells (DSSC) attracted widespread attention for its low cost, being easy to manufacture, large-scale production and environmentally friendly features. Sensitizer is a core component of the DSSC which plays a role in collecting sunlight and injecting excited state electron into the conduction band of the semiconductor, which is crucial to the photoelectric conversion efficiency. Organic dyes have a number of advantages such as easy synthesizing and tuning of photo-physical and electrochemical properties through molecular design. Triphenylamine is a strong electron donating group, and its non-planar spatial structure makes the degree of the dye molecules aggregation to be decreased. These properties are conducive to improve the absorption properties of the dye and the electron transport efficiency. In recent years, triphenylamine or substituted triphenylamine as electron donor of organic sensitizers becomes the research focus for improving the photoelectric conversion efficiency of solar cells. In this paper, the progress of triphenylamine photosensitive dyes is described.

**Keywords:** organic photochemistry; solar cell; sensitized-dye; triphenylamine; progress

收稿日期:2014-09-16;修回日期:2014-10-29;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省自然科学基金(B2014208121);河北省高等学校科学技术研究项目(Z2013001);河北科技大学博士科研启动基金(QD201218)

作者简介:于奕峰(1956-),男,山东烟台人,教授,硕士,主要从事化学工程方面的研究。

通讯作者:吕海军博士。E-mail:lvhaijun@hebust.edu.cn

于奕峰,胡智超,吕海军,等.三苯胺类太阳能电池染料敏化剂的研究进展[J].河北科技大学学报,2015,36(2):210-218.

YU Yifeng, HU Zhichao, LYU Haijun, et al. Research progress of triphenylamine dye sensitizers of solar cells[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(2): 210-218.

近年来随着传统能源的巨大消耗,开发利用新能源成为迫切任务,太阳能的利用是解决传统能源问题的主要选择之一<sup>[1-5]</sup>。染料敏化太阳能电池(DSSC)作为第 3 代太阳能电池,于 1991 年被 GRÄTZEL<sup>[6]</sup> 教授等报道,并取得了光电转换效率为 7.1% 的突破。目前此类电池的最高光电转化效率已达到 13%<sup>[7]</sup>,开发染料敏化剂是提高光电转换效率的重要途径。

## 1 DSSC 的结构和运行原理

典型的 DSSC 主要由以下几部分组成<sup>[8]</sup>:透明导电基底、纳米晶半导体薄膜、染料敏化剂、电解液和对电极。DSSC 中的光电转化包括以下几个过程:(a)染料吸收光从基态跃迁至激发态;(b)激发态的染料将电子注入到 TiO<sub>2</sub> 导带中;(c)注入到 TiO<sub>2</sub> 导带中的电子通过导电基底的收集流入外电路到对电极;(d)氧化态的染料通过电解液中的氧化还原电对再生;(e)氧化还原电对通过接受对电极上的电子再生。在此循环中没有材料的消耗而实现了光电转换过程。DSSC 的运行原理如图 1<sup>[9]</sup> 所示。

评价 DSSC 指标主要有 5 个<sup>[9-10]</sup>。

1) 短路电流密度 ( $J_{sc}$ ): 单位面积电池产生的短路电流;

2) 开路电压  $V_{oc}$ : 电路处于开路时的电压;

3) 单色光光电转换效率(简称 IPCE): 单位时间内外电路中产生的电子数目与单位时间内入射单色光光子数目之比,用  $\lambda$  表示,即  $\lambda = N_e/N_p = 1240J_{sc}/(\lambda P_{in})$ ;

4) 填充因子 ( $FF$ ): 电池具有最大输出功率时的电流密度 ( $J_{opt}$ ) 和光电压 ( $V_{opt}$ ) 的乘积与短路电流密度和开路电压乘积的比值,即  $FF = (J_{opt} \times V_{opt}) / (J_{sc} \times V_{oc})$ ;

5) 光电转换效率 ( $\eta$ ): 电池的最大输出功率 ( $P_{max}$ ) 与输入光功率 ( $P_{in}$ ) 的比值,即  $\eta = P_{max} / P_{in} = (FF \times J_{sc} \times V_{oc}) / P_{in}$ 。

式中:  $J_{sc}$ ,  $\lambda$  和  $P_{in}$  所使用的单位分别为  $\mu A/cm^2$ , nm 和  $W/m^2$ 。

## 2 染料敏化剂

染料敏化剂是 DSSC 的核心组成部分,起着收集能量的作用,通过吸收太阳光将基态分子跃迁到激发态,并将激发态电子注入到半导体导带中。DSSC 的光电转换效率主要取决于染料,而染料的吸收性能、HOMO(最高电子占据轨道的能级)与 LUMO(电子最低未占据轨道的能级)能级差、吸附性能和光热稳定性等因素均会影响到 DSSC 的效率。目前,已经有大量的染料被研发出来,主要包括金属配合物染料和纯有机染料 2 大类。与金属染料相比,纯有机染料具有摩尔消光系数高、多样性、提纯简单、成本低廉的优势,因此,纯有机染料受到广泛关注,成为研究的热点<sup>[11]</sup>。

纯有机染料的结构一般符合电子给体(D)- $\pi$  共轭体系-电子受体(A),即 D- $\pi$ -A 结构。这种结构利于电荷转移,结构优化方便,可以分别对电子给体、 $\pi$  共轭体系、电子受体独立修饰,为探究染料结构和光电转换性能间的依赖关系创造了极为便利的条件<sup>[12]</sup>。纯有机染料根据电子给体的不同可分为多烯类、香豆素类、吲哚类、茆类、呋唑类、三苯胺类、N,N-二甲基苯胺类、四羟基喹啉类、吩噻嗪类等。

三苯胺类化合物具有优良的空穴传输能力,广泛应用于光电材料,如有机电致发光器件(OLED)、电解质、非线性材料等。三苯胺具有很强的供电子能力,非平面的螺旋桨式空间结构使得具有三苯胺基团的染料分子聚集程度减弱<sup>[13]</sup>,这些性能均有利于提高染料的吸收性能和电子传输效率。近年来三苯胺以及取代三苯胺在有机染料中作为给电子基团被学者广泛研究。

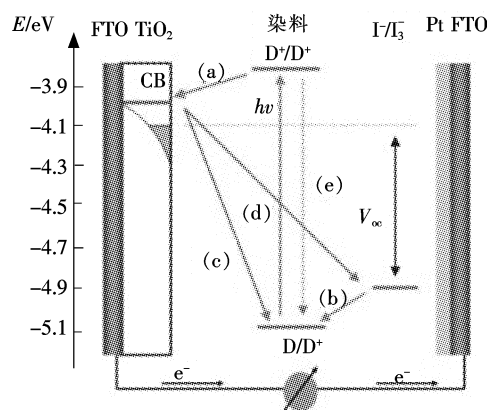


图 1 DSSC 的运行原理

Fig. 1 Operating principle of DSSC

### 3 三苯胺类染料

#### 3.1 三苯胺类 D- $\pi$ -A 染料的结构

三苯胺类 D- $\pi$ -A 染料的结构见图 2。

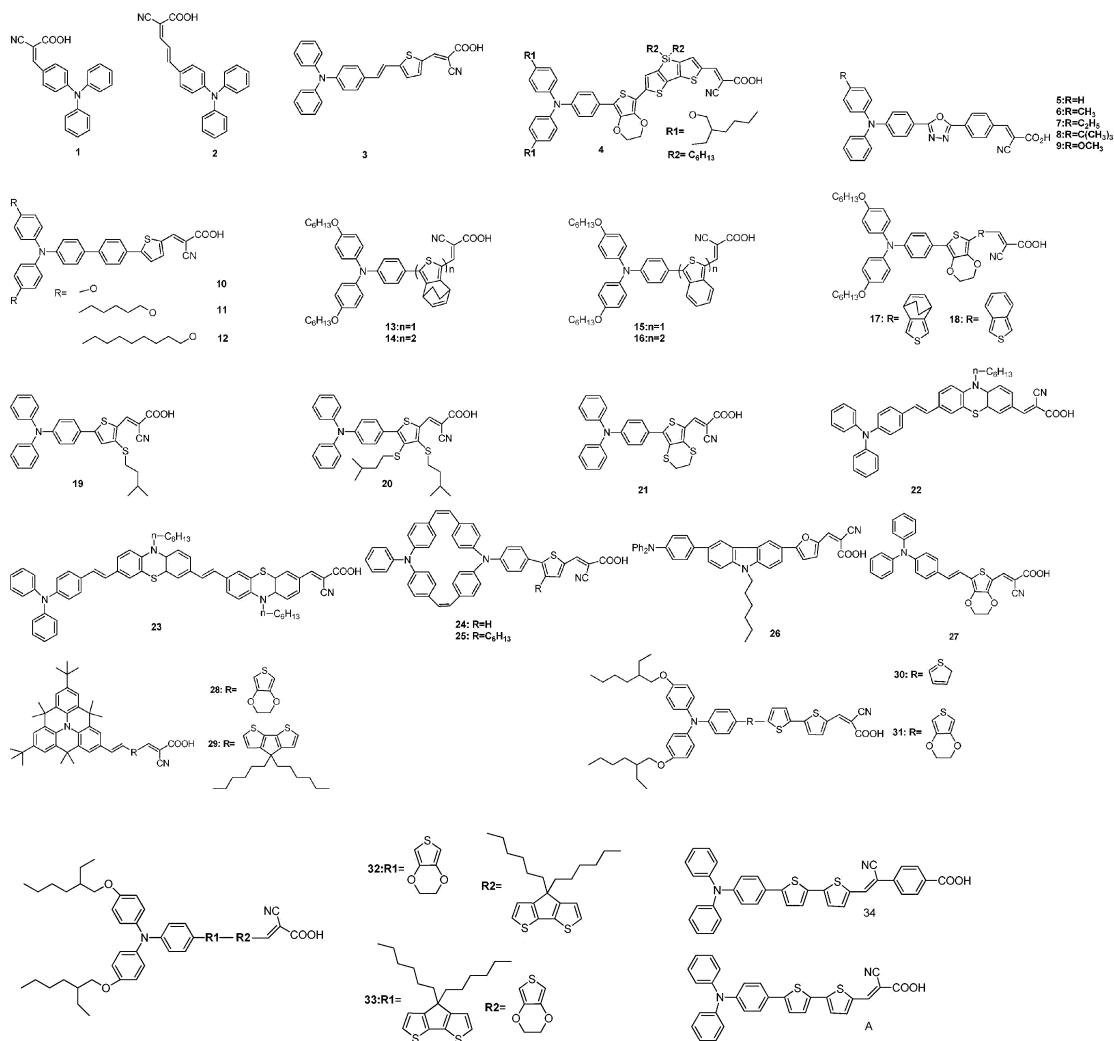


图 2 三苯胺类 D- $\pi$ -A 染料结构

Fig. 2 D- $\pi$ -A structure of triphenylamine dyes

KITAMURA<sup>[14]</sup>等首先将三苯胺作为给电子基团引入有机染料中,合成了染料 1 和染料 2,并分别获得了 3.3%和 5.3%的光电转换效率。HAGBERG<sup>[15]</sup>等进一步优化三苯胺染料结构,将噻吩作为  $\pi$  共轭体系合成了染料 3,染料 3 具有简单的结构和较短的合成路线,获得了 5.1%的效率,染料 3 应用在薄膜 DSSC 上展现了比 N719 更好的效果。

ZENG<sup>[16]</sup>等报道了光敏染料 4,染料 4 以 3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)和十二烷取代的二噻吩噻咯(DTS)为共轭体系,十二烷取代的 DTS 可以减少染料聚集。此共轭体系增加了摩尔消光系数,最大吸收波长为 584 nm。在 100 mW/cm<sup>2</sup> 光照下,基于染料 4 的 DSSC 光电转换效率达到了 10.3%(同等条件下 Z907 为 9.3%)。这是目前 DSSC 领域中纯有机光敏染料达到的最高光电转换效率。

1,3,4-恶二唑由于具有良好的热稳定性和化学稳定性而被应用到染料中。SRINIVAS<sup>[17]</sup>等合成了一系列以三苯胺或取代三苯胺为电子给体,1,3,4-恶二唑为  $\pi$  共轭体系,氰基乙酸为电子受体的 D- $\pi$ -A 染料(染料 5、染料 6、染料 7、染料 8、染料 9),光电转换效率为 2.79%~3.21%,三苯胺上大的取代基阻止染料在 TiO<sub>2</sub> 表面上的聚集,通过改变三苯胺上的取代基团来探索取代基对光电转换效率的影响,烷基和烷氧基的引入增加了光捕集效率和 IPCE 值。

三苯胺上烷氧基的引入可以增加光伏性能。YU<sup>[18]</sup>等合成了 3 个在三苯胺上有不同长度的取代烷氧基链的染料 10、染料 11 和染料 12,光电转换效率分别为 4.99%,5.64%和 6.04%。研究表明,烷烃链增长的同时也增加了光电流和开路电压,并抑制了电荷复合,增加了摩尔消光系数和电子注入能力,使吸收光谱红移。

噻吩作为  $\pi$  共轭桥用于光敏染料显示了良好的光电性能和热稳定性。LIU<sup>[19]</sup>等合成了一系列以噻吩衍生物和双环辛二烯(BCOD)为  $\pi$  共轭体系的有机染料 13、染料 14、染料 15、染料 16、染料 17、染料 18。染料 17 以 EDOT 和 BCOD 为  $\pi$  共轭体系,最大吸收波长红移至 642 nm。相比于染料 12、染料 13 和染料 16,染料 14,染料 15 和染料 17 分别红移 88,105,114 nm。染料 14 以苯并噻吩作为  $\pi$  桥, $J_{sc}=11.23$  mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}=640$  mV, $FF=0.70$ ,获得了 5.03%的光电转换效率,是这一系列染料中光电转换效率最高的。染料 15 光电转换效率最低(0.16%),其原因在于染料 15 的 LUMO 能级太低(-3.841 eV),虽然高于 TiO<sub>2</sub> 导带能级(-4.0 eV),但是只有 LUMO 能级与 TiO<sub>2</sub> 导带能级差高于 0.2 eV,才能有效地将电子注入到 TiO<sub>2</sub> 导带中。

SAKONG<sup>[20]</sup>等合成染料 19、染料 20 和染料 21,研究噻吩上的不同取代基对染料性能和电池的影响。与染料 19 相比,由于烷烃链的增加,染料 20 在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附减少,使得  $J_{sc}$  较低,虽然染料 20 的  $V_{oc}$  高于染料 19,但是因为电子注入效率低,染料 20 的光电转换效率仍低于染料 19。染料 21 的光电转换效率为 5.20%,是这 3 个染料中效率最高的,表明环状的取代基团要优于链状。

KIM<sup>[21]</sup>等把吩噻嗪(PTZ)放到三苯胺和氰基乙酸之间,合成了染料 22 和染料 23,得到了较高的  $V_{oc}$ 。其中染料 23 的  $V_{oc}$ (0.804 V)高于染料 22(0.781 V),甚至高于 N719(0.775 V)。这可能是由于 2 个 PTZ 减少了染料的共平面性,从而减少电子回传,2 个染料的光电转换效率分别为 4.6%和 4.1%,染料的平面性是影响  $V_{oc}$  的重要因素。

ZHAO<sup>[22]</sup>等以 2 个三苯胺二聚体为给电子单元,合成了 2 个符合 D- $\pi$ -A 结构的染料 24 和染料 25。2 个三苯胺基团增加了共轭性,利于电子的传输和供电子性。2 个染料的 LUMO 能级分别为 -3.02 eV 和 -3.00 eV,高于 TiO<sub>2</sub> 的导带边(-4.0 eV),保证电子有效注入。与染料 24 相比,染料 25 最大吸收波长蓝移了 42 nm,主要是由于己基链的引入减小了共轭。染料 24 的最大 IPCE 值(85%)在 450 nm 处,染料 25 在 425 nm 处获得了最大 IPCE 值(76%)。在 100 mW/cm<sup>2</sup> 光照下,染料 24 的光电转换效率为 6.31%, $J_{sc}=12.47$  mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}=736$  mV, $FF=0.69$ ;染料 25 的  $\eta=4.79%$ , $J_{sc}=9.81$  mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}=720$  mV, $FF=0.68$ 。

CAI<sup>[23]</sup>等合成了染料 26,以 *N*-己烷基咪唑和咪唑相连作为  $\pi$  共轭体系,增加了  $\pi$  体系和给电子体的二面角,在 100 mW/cm<sup>2</sup> 的光照下,以咪唑为溶剂, $\eta=5.91%$ , $J_{sc}=11.2$  mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}=757$  mV, $FF=0.695$ 。*N*-己烷基咪唑的引入增强了供电子性和空穴传输性,防止染料的聚集,增加了  $V_{oc}$ 。染料 26 在 490 nm 处的 IPCE 值为 83.9%。以乙腈为溶剂,优化了染料性能, $\eta=7.09%$ , $J_{sc}=13.89$  mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}=769$  mV, $FF=0.664$ 。

CAI<sup>[24]</sup>合成了一系列桥联三苯胺为电子给体的染料,染料 28 的光电转换效率高于以三苯胺为电子给体的染料 27。桥联三苯胺使吸收光谱发生红移,叔丁基的引入抑制了染料的聚集。和染料 28 相比,染料 29 噻吩衍生物增加了染料光谱吸收,抑制了电荷复合<sup>[25]</sup>。在 100 mW/cm<sup>2</sup> 模拟太阳光下,3 个染料的光电转换效率如下:染料 27 为 4.44%;染料 28 为 7.51%;染料 29 为 8.00%。

通过改变连接供电子体和吸电子体之间的  $\pi$  体系,可以调节分子的能级差,也能影响 DSSC 表面的热力学和动力学性质。CAI<sup>[26]</sup>等合成了一系列以三苯胺氰基乙酸和三联噻吩(TT)、乙烯二氧噻吩连二噻吩(EDOT-BT)、环戊烷双噻吩联乙烯二氧噻吩作为  $\pi$  连接基团的染料 30、染料 31、染料 32、染料 33。这 4 个染料表现出了极好的光电性能和较高的 IPCE 值,尤其是染料 33。以钴为氧化还原电解质,在 100 mW/cm<sup>2</sup> 的光照下,染料 30、染料 31、染料 32、染料 33 的光电转换效率分别为 6.6%,5.3%,8.5%,9.4%。

GUPTA<sup>[27]</sup>等以 4-(氰基甲基)苯甲酸为吸附基团,三苯胺为供电子基团,噻吩为  $\pi$  共轭体系,合成染料 34,并和氰基丙烯酸为吸附基团的染料 A 进行对比。4-(氰基甲基)苯甲酸作为吸附基团,由于增加了共轭进而使吸收光谱红移,100 mW/cm<sup>2</sup> 的光照下,染料 34 的  $\eta=5.59%$ , $J_{sc}=9.34$  mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}=785$  mV, $FF=0.76$ ;R1 的  $\eta=5.41%$ , $J_{sc}=10.38$  mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}=737$  mV, $FF=0.71$ 。

在 D- $\pi$ -A 结构中,主要通过以下途径来增加染料的光电性能:一是增加  $\pi$  共轭面使吸收光谱红移,进而

增加摩尔消光系数;二是在供电子基团或  $\pi$  桥引入烷烃链从而防止染料聚集,增加染料光电性能;三是改变吸附基团来改善染料的光电性能。

### 3.2 三苯胺类 D-D- $\pi$ -A 染料的结构

三苯胺类 D-D- $\pi$ -A 染料的结构见图 3。

XU<sup>[28]</sup> 等合成了以 *N,N*-二甲基苯胺和苯丁酰为二级给电子单元的 D-D- $\pi$ -A 结构的染料 35、染料 36 和染料 37。二级给电子单元不仅抑制染料在半导体表面的聚集和电荷复合,而且增加了供电子能力。这 3 个染料应用于纳米晶 TiO<sub>2</sub> 中获得了高于 730 mV 的开路电压,二级供电子单元的引入增加了 DSSC 的光电性能。其中,染料 37 的短路电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>,开路电压为 782 mV,填充因子为 0.74,光电转换效率为 5.79%。

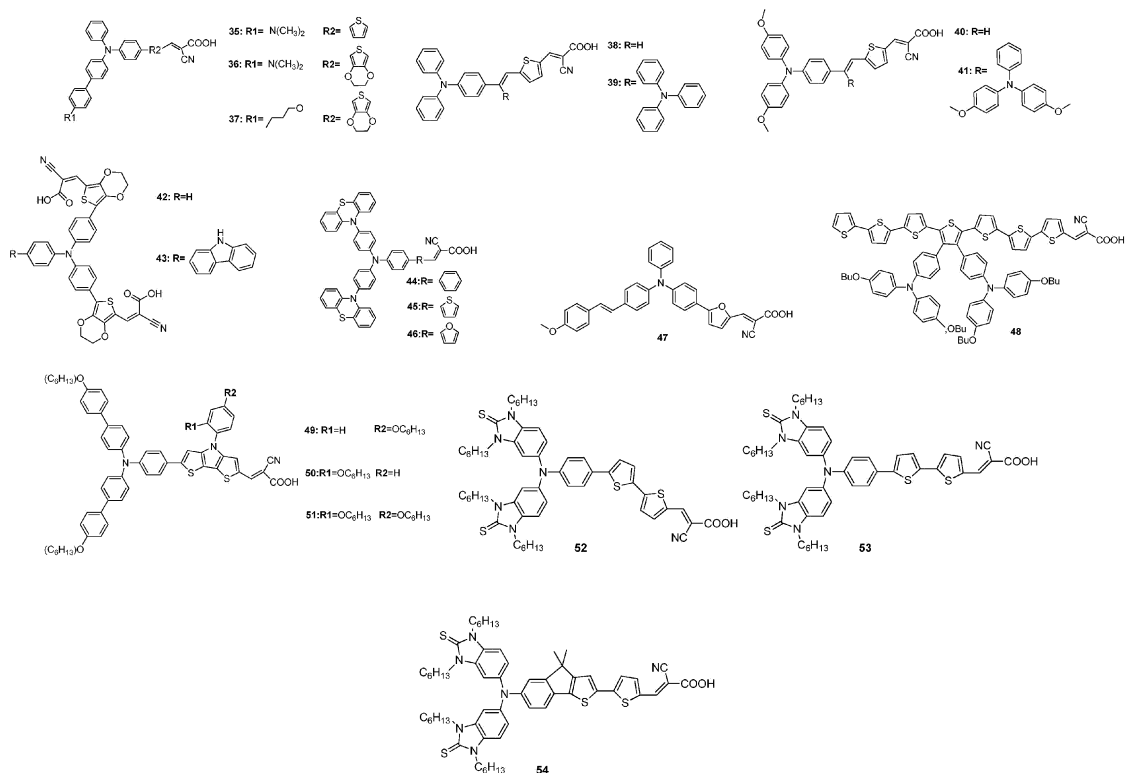


图 3 三苯胺类 D-D- $\pi$ -A 染料结构

Fig. 3 D-D- $\pi$ -A structure of triphenylamine dyes

有机染料上的取代基团对光伏性能的影响得到了学者的广泛研究。对染料 38、染料 39、染料 40 和染料 41 研究后发现,三苯胺上的甲氧基可以增加短路电流、开路电压和光伏性能,二级供电子基团的引入降低了短路电流密度( $J_{sc}$ )。4 个染料的光电转换效率分别为 4.9%,4.6%,6.1%,6.5%。染料 40 在光照 1 000 h 后仍能保持 90% 的效率<sup>[29]</sup>。

YANG<sup>[30]</sup> 等将咪唑引入到三苯胺中,增加了供电子基团,合成了染料 43,相比于染料 42,引入的咪唑促进了电子从激发态染料向 TiO<sub>2</sub> 导带的注入,抑制电子回传, $J_{sc}$  为 12.08 mA/cm<sup>2</sup>,染料 43 的光电转换效率达 5.20%。染料 42 的  $J_{sc}$  为 7.39 mA/cm<sup>2</sup>,光电转换效率为 4.02%。

WAN<sup>[31]</sup> 等在三苯胺上引入 2 个吩噻嗪作为供电子基团,分别以苯环、噻吩环和呋喃作为  $\pi$  共轭体系,合成了染料 44、染料 45 和染料 46。光电转换效率为 4.90%~6.79%,其中染料 46 的性能最好( $\eta$ =6.79%, $J_{sc}$ =14.43 mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}$ =682 mV, $FF$ =0.69),染料 46 中的呋喃提高了染料的光电性能。

SAKONG<sup>[32]</sup> 等合成了一个 D-D- $\pi$ -A 结构的染料 47,在甲氧基和呋喃的协同作用下获得了高达 5.57% 的光电转换效率( $J_{sc}$ =10.41 mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}$ =729 mV, $FF$ =0.73)。

SHANG<sup>[33]</sup> 等设计并合成了含有 2 个三苯胺链的低聚噻吩氰基乙酸的光敏染料 48。该染料显示了极好的光电性能, $\eta$ =8.06%, $J_{sc}$ =16.28 mA/cm<sup>2</sup>, $V_{oc}$ =724 mV, $FF$ =0.684,接近于 N719,表明 2 个三苯胺

链的供电子基团是提高光电转换效率的重要途径之一。

WANG<sup>[34]</sup>等将含苯己氧基链(HOP)取代的二噻吩吡咯(DTP)引入三苯胺有机染料,合成了染料 49、染料 50 和染料 51,获得了较高的光电转换效率。以钴为电解质,在 100 mW/cm<sup>2</sup> 的光照下,染料 49 的  $\eta=8.14\%$ ,  $J_{sc}=13.5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=850$  mV,  $FF=0.71$ ;染料 50 的  $\eta=7.45\%$ ,  $J_{sc}=11.2$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=950$  mV,  $FF=0.70$ ;染料 51 的  $\eta=7.48\%$ ,  $J_{sc}=11.6$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=935$  mV,  $FF=0.69$ 。染料 49 具有较高的摩尔消光系数和较大的吸附量,使其获得较高的  $J_{sc}$ 和光电转换效率。从染料 49 和染料 50 可以看出己氧基的位置对光电压( $V_{oc}$ )有明显的影响,2 位的己氧基比 4 位取代的己氧基的光电压高 100 mV。通过对电荷寿命进行研究可知,电荷寿命取决于烷基链的位置而不是烷基链的数目。

WU<sup>[35]</sup>等将硫脲引入到三苯胺上,以联噻吩作为共轭单元,氰基乙酸为吸电子基团,合成染料 52,硫脲的引入增加了吸收光谱范围和摩尔消光系数。在 100 mW/cm<sup>2</sup> 光照下, $\eta=7.29\%$ ,  $J_{sc}=14.8$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=749$  mV,  $FF=0.614$ ,这个结果可以与 N719 相媲美。

CHOI<sup>[36]</sup>等将环硫脲化的三苯胺作为供电子基团合成染料 53 和染料 54。这 2 个染料显示了高的光电转换效率,其中染料 54 是光电转换效率较高的纯有机染料之一。与染料 53 相比,由于茛[1,2-b]噻吩的共平面性,使得染料 54 具有更高的摩尔消光系数并且吸收光谱发生了红移。茛[1,2-b]噻吩的共平面性和环硫脲上的大基团有效阻止了染料分子聚集和电荷复合,进而提高了  $J_{sc}$ 和  $V_{oc}$ 。在 100 mW/cm<sup>2</sup> 的光照下,染料 53 的  $\eta=7.51\%$ ,  $J_{sc}=13.69$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=0.719$  V,  $FF=0.76$ ;染料 54 的  $\eta=8.61\%$ ,  $J_{sc}=15.56$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=0.725$  V,  $FF=0.76$ 。可见茛[1,2-b]噻吩的共平面性对染料的光电性能影响较大。

D-D- $\pi$ -A 结构中,二级供电子基团 D 的作用有 2 方面:1) 抑制染料在半导体表面的聚集和电荷复合,增加短路电流和开路电压;2) 二级供电子基团 D 通过增加共轭来扩大吸收光谱范围,提高摩尔消光系数,并且供电性越强,越利于提高染料的光电性能。

### 3.3 三苯胺类 D-A- $\pi$ -A 染料的结构

三苯胺类 D-A- $\pi$ -A 染料的结构见图 4。

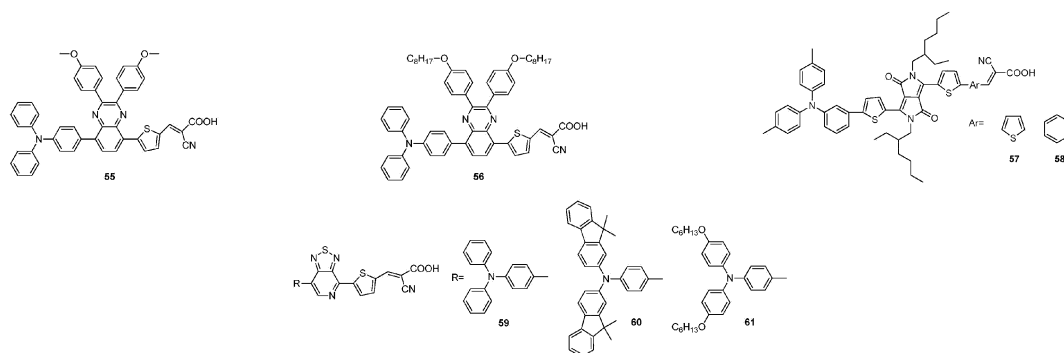


图 4 三苯胺类 D-A- $\pi$ -A 染料结构

Fig. 4 D-A- $\pi$ -A structure of triphenylamine dyes

PEI<sup>[37]</sup>等以三苯胺为电子给体,噻吩为  $\pi$  共轭体系,氰基乙酸为吸电子基团,在三苯胺和噻吩之间引入吸电子基团喹啉,合成了 D-A- $\pi$ -A 结构的染料 55 和染料 56。喹啉的引入拓宽了光谱吸收范围,降低了能级差,增加了  $V_{oc}$ 。相对于甲氧基,辛氧基的引入有效抑制了电荷复合,增加了电子寿命,从而减少了暗电流,增加了  $V_{oc}$  值。染料 55 的  $\eta=5.19\%$ ,  $J_{sc}=10.83$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=675$  mV,  $FF=0.71$ ;染料 56 的  $\eta=7.08\%$ ,  $J_{sc}=13.51$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=749$  mV,  $FF=0.70$ 。

SINGH<sup>[38]</sup>等将双噻吩吡咯并吡咯二酮作为吸电子基团引入有机染料中,合成了 2 个 D-A- $\pi$ -A 结构的染料 57 和染料 58。染料 57 以噻吩作为  $\pi$  共轭体系,染料 58 以苯环作为  $\pi$  共轭体系。在 100 mW/cm<sup>2</sup> 光照下,染料 57 的  $J_{sc}=10.4$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=0.68$  V,  $FF=0.68$ ;染料 58 的  $J_{sc}=8.8$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}=0.64$  V,  $FF=0.60$ ,分别得到了 4.81% 和 3.42% 的光电转换效率。染料 57 的光电转换效率高于染料 58,是由于染料 57 的电子注入效率较高。染料 57 在脱氧胆酸的共吸附作用下得到了 6.34% 的光电转换效率。

HUA<sup>[39]</sup>等将噻唑[3,4-c]吡啶引入到三苯胺和氰基乙酸之间,研究了 3 个不同供电子基团 D-A- $\pi$ -A 结

构的染料 59、染料 60 和染料 61 的光电性能。吸电子基团噻唑[3,4-c]吡啶的引入可以调控 HOMO 和 LUMO能级差并使吸收光谱红移。结果表明,含有强供电子基团 4-(己氧基)-N-(4-(己氧基)苯基)-N-苯胺的染料 61 增加了吸光性能,并且阻止了氧化态染料和  $\text{TiO}_2$  或电解质中的电荷复合。在  $100 \text{ mW/cm}^2$  下,染料 61 的  $J_{sc}=14.19 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}=0.462 \text{ V}$ ,  $FF=0.64$ ,  $\eta=4.20\%$ 。

D-A- $\pi$ -A 结构染料中,引入的额外吸电子基团的作用有 2 个方面:1)有效减少染料的 HOMO 和 LUMO 能级差,促使吸收红移,进而提高短路电流密度  $J_{sc}$ ;2)吸电子基团上的烷基链有助于抑制染料的聚集,减少电子回传,提高  $V_{oc}$ 。

### 3.4 其他三苯胺类染料的结构

其他三苯胺类染料结构见图 5。

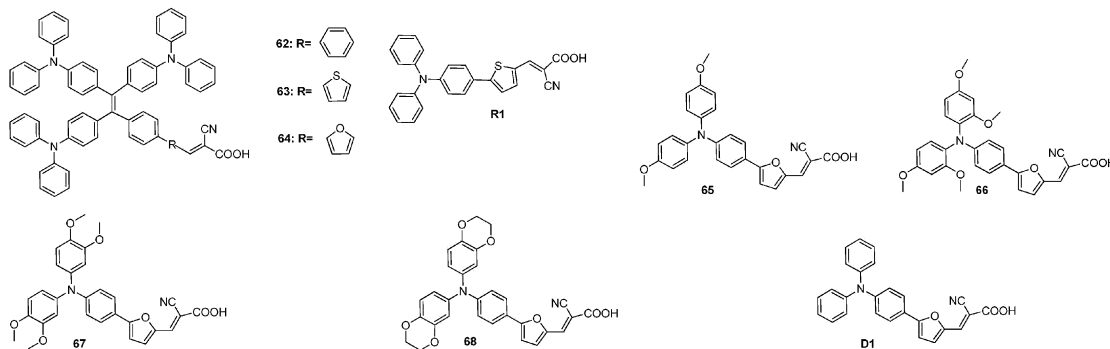


图 5 其他三苯胺类染料结构

Fig. 5 Other structure of triphenylamine dyes

ZHANG<sup>[40]</sup>等以 3 个三苯胺连接苯乙烯为电子给体,合成了多供电子体结构的三苯胺类染料 62、染料 63 和染料 64,并和 R1 作对比,分别得到了 1.84%,4.10%和 4.52%的光电转换效率,低于染料 R1,说明多个三苯胺为给电子基团,不利于增加光电转换性能。相比于染料 63 和染料 64,染料 62 的最大吸收波长蓝移 20 nm,表明噻吩和呋喃的共轭性能优于苯环。

KIM<sup>[41]</sup>等合成了染料 65、染料 66、染料 67 和染料 68,研究了三个三苯胺上甲氧基数目、位置和形态对染料光物理和电化学性质的影响。甲氧基的引入使吸收光谱红移并增加摩尔消光系数,减少了染料的吸附。除染料 66 外,其他 3 个染料由于甲氧基的引入, $J_{sc}$ 值都提高了,染料 68 由于较小的二面角及相对多的吸附量,使得  $J_{sc}$ 值最高。甲氧基的引入使位阻增大,进而使染料吸附量减少,导致  $V_{oc}$ 值降低。染料 68 的光电转换效率最高,为 6.01% ( $J_{sc}=12.29 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}=687.5 \text{ mV}$ ,  $FF=0.7118$ )。

## 4 结 语

染料敏化纳米晶体太阳能电池的转换效率和稳定性虽然还未达到商业化应用的水平,但是由于染料敏化太阳能电池具有结构、工艺简单、成本低廉的优点,因而是很有应用前景的太阳能电池之一。

染料是提高 DSSC 的重要途径,特别是三苯胺类纯有机染料,由于其具有优异的性能而被广泛研究。目前,通过对染料的修饰来扩大光谱吸收范围以及和电解质相匹配,仍需要人们进一步的研究。

### 参考文献/References:

- [1] KANAPARTHI R K, KANDHADI J, GIRIBABU L. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: Recent advances[J]. Tetrahedron, 2012, 68:8383-8393.
- [2] 李鹏,陈永当,张媛,等. 太阳能小屋光伏电池的优化铺设[J]. 河北工业科技, 2014, 31(2): 133-136.  
LI Peng, CHEN Yongdang, ZHANG Yuan, et al. Optimal laid of the photovoltaic cells for a solar house[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2014, 31(2): 133-136.
- [3] 胡云岩,张瑞英,王军. 中国太阳能光伏发电的发展现状及前景[J]. 河北科技大学学报, 2014, 35(1): 69-72.  
HU Yunyan, ZHANG Ruiying, WANG Jun. Development status and prospect of solar photovoltaic power generation in China[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(1): 69-72.

- [4] 范龙雪,王尚鑫,孙硕,等. 有机/无机杂化太阳能电池的研究述评[J]. 河北科技大学学报,2013,34(6):572-582.  
FAN Longxue, WANG Shangxin, SUN Shuo, et al. Review on organic polymer/inorganic semiconductor hybrid solar cell[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2013, 34(6): 572-582.
- [5] 孙硕,李英品,孙宝,等. CdTe 包覆 TiO<sub>2</sub> 纳米棒壳核结构有序阵列与 P3HT 杂化太阳能电池研究[J]. 河北科技大学学报,2014,35(3): 279-285.  
SUN Shuo, LI Yingpin, SUN Bao, et al. Research on CdTe-coated TiO<sub>2</sub> core-shell nanorod ordered arrays and P3HT hybrid solar cell[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(3): 279-285.
- [6] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films[J]. Nature, 1991, 353: 737-740.
- [7] MATHEW S, YELLA A, GAO P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers[J]. Nat Chem, 2014, 6: 242-247.
- [8] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L, et al. Dye-sensitized solar cells[J]. Chem Rev, 2010, 110: 6595-6663.
- [9] 曾望东. 新型有机染料的设计、合成及其在染料敏化太阳能电池的应用研究[D]. 长沙:中南大学,2010.  
ZENG Wangdong. The Design and Synthetic of New Organic Dyes and Its Application in Dye-sensitized Solar Cells[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [10] 李祥高,吕海军,王世荣,等. 染料敏化太阳能电池用敏化剂[J]. 化学进展,2011,23(2/3):569-588.  
LI Xianggao, LYU Haijun, WANG Shirong, et al. Sensitizers of dye-sensitized solar cells[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(2/3): 569-588.
- [11] NING Z J, FU Y, TIAN H. Improvement of dye-sensitized solar cells: What we know and what we need to know[J]. Energy Environ Sci, 2010, 3: 1170-1181.
- [12] 宋晓睿,王雪松,张宝文. 以芳胺为电子给体的 D- $\pi$ -A 有机光敏染料——染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 化学进展,2008, 20(10): 1525-1531.  
SONG Xiaorui, WANG Xuesong, ZHANG Baowen. D- $\pi$ -A type organic photosensitizers with aromatic amine as electron-donating group—application in dye-sensitized solar cells[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(10): 1525-1531.
- [13] YAO Y S, XIAO J, WANG X S, et al. Starburst DCM-type red-light-emitting materials for electroluminescence applications[J]. Adv Func Mater, 2006, 16: 709-718.
- [14] KITAMURA T, IKEDA M, SHIGAKI K, et al. Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO<sub>2</sub> solar cells[J]. Chem Mater, 2004, 16: 1806-1812.
- [15] HAGBERG D P, EDVINSSON T, MARINADO T, et al. A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells[J]. Chem Commun, 2006, 21: 2245-2247.
- [16] ZENG W D, CAO Y M, BAI Y, et al. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks[J]. Chem Mater, 2010, 22: 1915-1925.
- [17] SRINIVAS K, SIVAKUMAR G, KUMAR C R, et al. Novel 1,3,4-oxadiazole derivatives as efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells: A combined experimental and computational study[J]. Synth Met, 2011, 161: 1671-1681.
- [18] YU Q Y, LIAO J Y, ZHOU S M, et al. Effect of hydrocarbon chain length of disubstituted triphenyl-amine-based organic dyes on dye-sensitized solar cells[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 22002-22008.
- [19] LIU Q, FENG Q Y, YAMADA H, et al. Tuning the spectroscopic, electrochemical, and photovoltaic properties of triaryl amine based sensitizers through ring-fused thiophene bridges[J]. Chem Asian J, 2012, 7(6): 1312-1319.
- [20] SAKONG C, KIM S H, YUK S B, et al. Influence of solvent and bridge structure in alkylthio-substituted triphenylamine dyes on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells[J]. Chem Asian J, 2012, 7: 1817-1826.
- [21] KIM M J, YU Y J, KIM J H, et al. Tuning of spacer groups in organic dyes for efficient inhibition of charge recombination in dye-sensitized solar cells[J]. Dyes and Pigments, 2012, 95: 134-141.
- [22] ZHAO Y, JIANG K J, XU W, et al. Macrocyclic triphenylamine based organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells[J]. Tetrahedron, 2012, 68: 9113-9118.
- [23] CAI S Y, HU X H, HAN J L, et al. Efficient organic dyes containing dibenzo heterocycles as conjugated linker part for dye-sensitized solar cells[J]. Tetrahedron, 2013, 69: 1970-1977.
- [24] CAI L P, TSAO H N, ZHANG W, et al. Organic sensitizers with bridged triphenylamine donor units for efficient dye-sensitized solar cells[J]. Adv Energy Mater, 2013, 3: 200-205.
- [25] LI R, LIU J, CAI N, et al. Synchronously reduced surface states, charge recombination, and light absorption length for high-performance organic dye-sensitized solar cells[J]. J Phys Chem B, 2010, 114: 4461-4464.
- [26] CAI N, WANG Y L, XU M F, et al. Engineering of push-pull thiophene dyes to enhance light absorption and modulate charge recombination in mesoscopic solar cells[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23: 1846-1854.
- [27] GUPTA A, ARMEL V, XIANG W C, et al. New organic sensitizers using 4-(cyanomethyl) benzoic acid as an acceptor group for dye-sensitized solar cell applications[J]. Dyes and Pigments, 2015, 113: 280-288.
- [28] XU Y J, LIANG M, LIU X J, et al. Synthesis of triarylamine dyes containing secondary electron-donating groups and application in the

- dye-sensitized solar cells[J]. Synth Met, 2011, 161:496-503.
- [29] KUANG D B, COMTE P, ZAKEERUDDIN S M, et al. Stable dye-sensitized solar cells based on organic chromophores and ionic liquid electrolyte[J]. Solar Energy, 2011, 85:1189-1194.
- [30] YANG C H, SUN Y K, CHUANG Y Y, et al. Electrochemical impedance parameters elucidate performance of carbazole-triphenylamine-ethylenedioxythiophene-based molecules in dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2012, 69:256-267.
- [31] WAN Z Q, JIA C Y, DUAN Y D, et al. Phenothiazine-triphenylamine based organic dyes containing various conjugated linkers for efficient dye-sensitized solar cells[J]. J Mater Chem, 2012, 22:25140-25147.
- [32] SAKONG C, KIM H J, KIM S H, et al. Synthesis and applications of new triphenylamine dyes with donor-donor-(bridge)-acceptor structure for organic dye-sensitized solar cells[J]. New J Chem, 2012, 36:2025-2032.
- [33] SHANG H X, JIANG K J, ZHAN X W. An oligothiophene dye with triphenylamine as side chains for efficient dye-sensitized solar cells [J]. Org Electron, 2012, 13:2395-2400.
- [34] WANG Z H, LIANG M, WANG L, et al. New triphenylamine organic dyes containing dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (DTP) units for iodine-free dye-sensitized solar cells[J]. Chem Commun, 2013, 49:5748-5750.
- [35] WU Z S, AN Z W, CHEN X B, et al. Cyclic thiourea/urea functionalized triphenylamine-based dyes for high-performance dye-sensitized solar cells[J]. Org Lett, 2013, 15:1456-1459.
- [36] CHOI H, SHIN M, SONG K, et al. The impact of an indeno[1,2-b]thiophene spacer on dye-sensitized solar cell performances of cyclic thiourea functionalized organic sensitizers[J]. J Mater Chem A, 2014, 2:12931-12939.
- [37] PEI K, WU Y Z, WU W J, et al. Constructing organic D-A- $\pi$ -A-featured sensitizers with a quinoxaline unit for high-efficiency solar cells: The effect of an auxiliary acceptor on the absorption and the energy level alignment[J]. Chem Eur J, 2012, 18:8190-8200.
- [38] SINGH S P, ROY M S, THOMAS A, et al. Effect of linker used in D-A- $\pi$ -A metal free dyes with different  $\pi$ -spacers for dye sensitized solar cells[J]. Org Electron, 2012, 13:3108-3117.
- [39] HUA Y, WANG H D, ZHU X J, et al. New simple panchromatic dyes based on thiadiazolo[3,4-c]pyridine unit for dye-sensitized solar cells[J]. Dyes and Pigments, 2014, 102:196-203.
- [40] ZHANG Z Y, HAN J L, LI X, et al. Novel organic dyes based on bulky tri(triphenylamine)-substituted styrene for dye-sensitized solar cells[J]. Chin J Chem, 2012, 30:2779-2785.
- [41] KIM S H, CHOI J, SAKONG C, et al. The effect of the number, position, and shape of methoxy groups in triphenylamine donors on the performance of dye-sensitized solar cells[J]. Dyes and Pigments, 2015, 113:390-401.

## 向本期载文的审稿专家致谢

本期《河北科技大学学报》共发表论文 16 篇。这些论文的发表是与有关专家的认真审读、细查资料、推敲分析、中肯评价分不开的。对此,本编辑部特向这些专家表示敬意,对他们的辛勤劳动表示感谢。本期载文的审稿专家名单如下(按姓名的汉语拼音顺序排列):

陈国定 陈永光 戴亚平 丁立 段鸿杰 顾永跟 顾祝全 洪波  
胡昌勤 胡士强 胡玉玲 贾光 李巧奎 梁国壮 刘刚 米据生  
彭忆强 祁世波 申淑锋 司海青 宋金瓯 苏战军 文益民 吴会丛  
吴然超 肖殷 徐宇 杨莉丽 张付祥 张其林 赵永强 朱才朝

(本刊编辑部)