

第二受体单元对三苯胺类敏化染料 性能影响的计算

樊新召, 李昆杰, 韩江则, 李青, 赵瑞红

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要:为了提高三苯胺类有机染料的性能,在具有 D- π -A 构型的染料 B1 的基础上,通过引入不同的第二受体单元 A',设计了 6 种新的 D-A'- π -A 型染料。根据计算化学中的密度泛函理论,对染料分子进行构型优化、电荷分布、能级等研究。结果表明,所设计的 6 种分子都可以保持稳定的空间结构,第二受体单元的引入降低了分子的带隙,拓宽了吸收范围,使最大吸收波长发生了明显红移。与 B1(396.6 nm)相比,6 种染料的红移顺序为 B1-PDP(418.4 nm) < B1-Qu(452.7 nm) < B1-BTZ(469.3 nm) < B1-BTD(482.6 nm) < B1-DPP(522.0 nm) < B1-BOD(530.8 nm)。综合分析可知,B1-BOD,B1-BTD,B1-DPP 在理论上具有更优的性能。研究可为设计和合成性能良好的染料分子,进一步提升染料敏化太阳能电池的光电转化效率提供理论支持。

关键词:计算化学;密度泛函理论;三苯胺;第二受体单元;D-A'- π -A 型

中图分类号:O649.2 文献标志码:A

Computational study of the influence of second receptor unit on the performance of triphenylamine sensitized dyes

FAN Xinzhaoh, LI Kunjie, HAN Jiangze, LI Qing, ZHAO Ruihong

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

Abstract: In order to enhance the performance of triphenylamine sensitized dyes, six kinds of new D-A'- π -A dyes are designed by introducing the different second receptor unit A' based on the dye B1 with D- π -A construction. Then the geometries optimization, charge distribution and energy level of the dyes are investigated by using density functional theory in the computational chemistry. The results show that all of the six designed dyes have stable structure. Due to the introduction of the second receptor unit, the band gaps are narrowed, and the absorption spectrum is broadened, causing red shift in the new dyes. Comparing with the B1(396.6nm), the red shifts of the six kinds of dyes are B1-PDP(418.4 nm) < B1-Qu(452.7 nm) < B1-BTZ(469.3 nm) < B1-BTD(482.6 nm) < B1-DPP(522.0 nm) < B1-BOD(530.8 nm). The analysis results suggest that B1-BOD, B1-

收稿日期:2017-09-25;修回日期:2017-10-26;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省自然科学基金(B2016208082);河北省高等学校科学技术研究优秀青年基金(YQ2014015)

第一作者简介:樊新召(1991—),男,河北沧州人,硕士研究生,主要从事敏化染料计算和合成方面的研究。

通信作者:李昆杰副教授。E-mail:124485627@qq.com

樊新召,李昆杰,韩江则,等.第二受体单元对三苯胺类敏化染料性能影响的计算[J].河北科技大学学报,2017,38(6):555-563.

FAN Xinzhaoh, LI Kunjie, HAN Jiangze, et al. Computational study of the influence of second receptor unit on the performance of triphenylamine sensitized dyes[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2017, 38(6): 555-563.

BTD, and B1-DPP might have higher efficiencies than the other dyes. The study can provide theoretical basis for the design and synthesis of good performance of dye molecules, and further enhance dye-sensitized cells photoelectric conversion efficiency.

Keywords: computational chemistry; density functional theory; triphenylamine; second receptor unit; D-A'- π -A

随着工业的飞速发展,对能源的需求日益增加,如何更高效地存储和利用太阳能成为研究的重点。1991年,O'REGAN等^[1]首次报道了低成本、环保且具有较高能量转换效率的敏化剂,此后染料敏化太阳能电池一直是科研热点^[2]。据报道,染料敏化太阳能电池的光电转化效率已经可以达到13%^[3]。

染料敏化太阳能电池主要由吸附着光敏染料的光阳极、含有氧化还原电对的电解质溶液以及对电极组成。光敏染料吸收太阳光使基态电子跃迁到激发态,若染料的LUMO能级高于半导体导带的能级,则染料可将激发态的电子注入到半导体的导带实现电荷-空穴分离,电子在注入到半导体的导带中后扩散至基板,通过外电路传输到对电极上,对电极上的电子被电解质中的氧化态物质还原为中性分子后完成一个循环过程。光敏剂作为染料敏化太阳能电池的重要组成部分,起到吸收太阳光产生电子的作用。因此,要提高电池的转换效率就必须对敏化剂分子进行优化设计。

本研究以一种以三苯胺为供电子体的D- π -A型染料^[4]为基础,通过加入第二吸电子体A'^[5-6]构成了新型的D-A'- π -A型染料分子,并对设计成的D-A'- π -A型染料分子进行第一性原理计算,对分子构型、电荷分布、能级和紫外可见吸收光谱进行分析比较,得到结构最优的染料分子,为选择合成出性能优良的染料提供理论上的支持。

1 三苯胺类敏化染料的设计

本研究以经典的给体-共轭桥-受体(D- π -A)型纯有机敏化染料B1^[7]作为设计的基础,在给体和共轭桥连中引入第二受体^[8],形成D-A'- π -A构型的纯有机敏化染料分子。设计思路见图1。

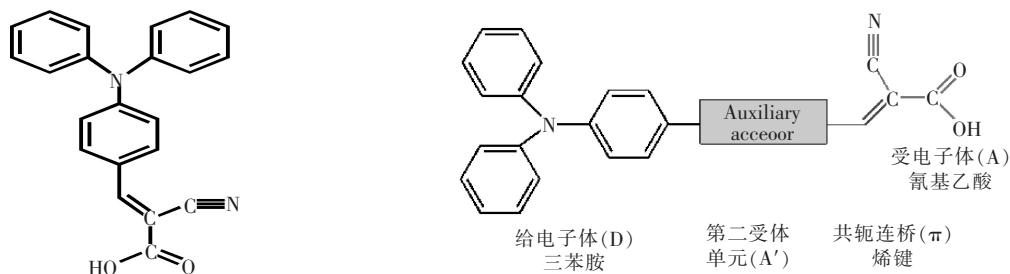


图1 基于B1的D-A'- π -A型纯有机敏化染料分子设计

Fig.1 Molecule design of pure organic sensitizing dye with D-A'- π -A type based on B1

引入的6种第二受体单元如下:苯并二唑(BOD)、苯并噻二唑(BTD)^[9]、苯并三氮唑(BTZ)^[10]、苯并吡嗪(喹啉啉,Qu)、吡咯并吡咯二酮(DPP)^[11]和邻苯二甲酰亚胺(PDP)^[12],形成的敏化染料分别命名为B1-BOD,B1-BTD,B1-BTZ,B1-Qu,B1-PDP和B1-DPP,其构型如图2所示。

2 结果与讨论

计算采用Gaussian09程序^[13],采用密度泛函理论中B3LYP泛函方法和6-31G(d)基组对7种染料的分子结构进行优化和频率计算,利用B3LYP/6-31+G(d,p)方法和基组对分子的稳定结构进行电荷分布、能级计算。光谱计算采用CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)^[14-15]方法,利用C-PCM模型进行溶剂化效应的相关探究。为了与B1的实验数据一致,仅考虑了乙醇溶剂。

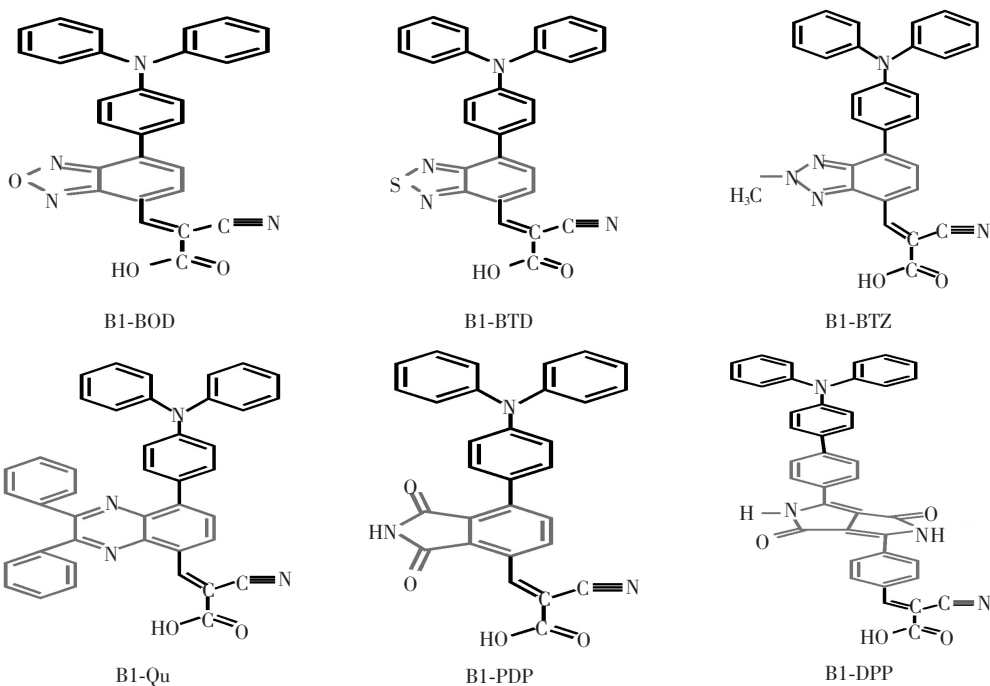


图 2 设计的 6 种染料的分子结构

Fig.2 Molecular structures of six designed dyes

2.1 结构优化

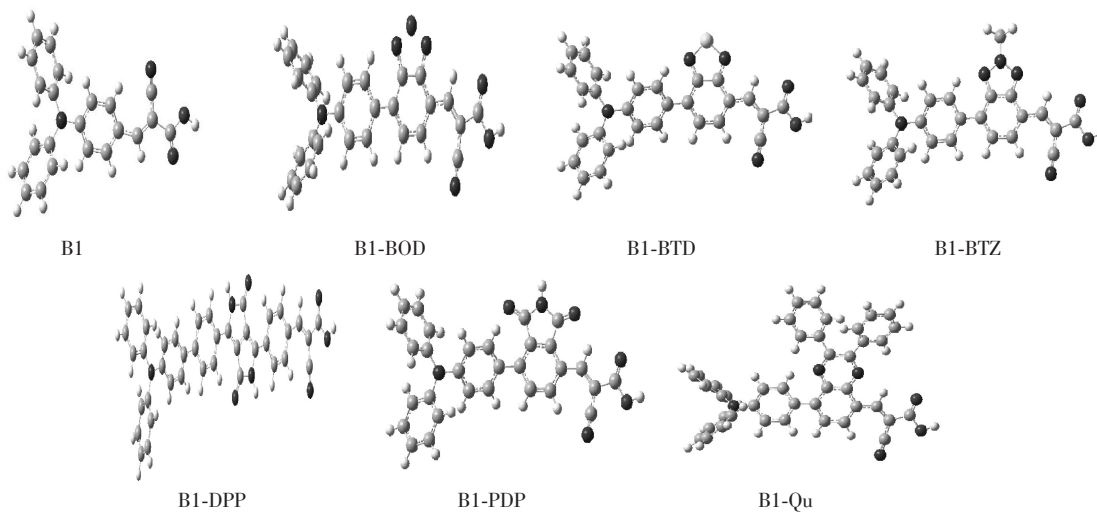


图 3 7 种染料的优化结构

Fig.3 Optimized structure of the seven dyes

优化的各个中性染料分子在基态时的稳定构型见图 3, 频率计算结果证明了优化后的结构处于势能面的最低点, 构型均为稳定的构型。为了更详细地描述染料分子的空间几何特性, 如图 4 所示对 7 种分子的原子进行标号。

主要的键长、二面角数据如表 1 和表 2 所示。表中的键长数据为所列原子序号的 2 个原子间的键长, 单位是埃米(Å), 二面角为给体(D)和第二受体单元(A')及第二受体单元(A')和共轭链(π)之间连接处 2 个平面的角度, 单位为度(°)。

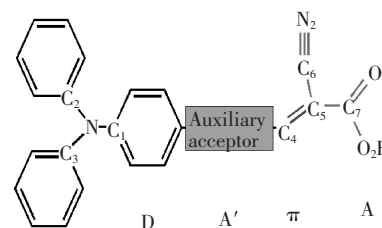


图 4 染料分子标号示意图

Fig.4 Schematic diagram of dye molecules

表1 7种染料分子优化后的部分键长数据

Tab.1 Partial length for optimized structure of the seven dyes

参数	B1	B1-BOD	B1-BTD	B1-BTZ	B1-Qu	B1-DPP	B1-PDP
N-C ₁	1.398	1.409	1.413	1.417	1.419	1.419	1.417
N-C ₂	1.432	1.437	1.435	1.434	1.433	1.433	1.433
N-C ₃	1.431	1.436	1.435	1.433	1.433	1.432	1.434
C=C	1.370	1.367	1.365	1.369	1.379	1.369	1.360
C ₅ -C ₇	1.487	1.486	1.486	1.481	1.470	1.483	1.485
C ₄ -C ₅	1.427	1.431	1.431	1.431	1.436	1.424	1.434
C ₆ ≡N ₂	1.165	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.174
C ₇ =O ₁	1.218	1.233	1.233	1.235	1.243	1.239	1.233
C ₇ -O ₂	1.353	1.376	1.378	1.379	1.378	1.374	1.377
O ₂ -H	0.972	0.982	0.982	0.981	0.981	0.981	0.982

表2 7种染料分子优化后的部分二面角数据

Tab.2 Partial dihedral angle for optimized structure of the seven dyes

参数	B1	B1-BOD	B1-BTD	B1-BTZ	B1-Qu	B1-DPP	B1-PDP
D-A'间二面角/(°)	/	12.75	29.92	18.21	35.15	32.33	37.27
A'-π间二面角/(°)	/	0.38	0.99	0.61	2.13	0.01	0.40

通过对键长进行分析可知,羧基乙酸基团的 C—O 和 C=O 的键长随着第二受体单元的加入增大了, C—O 键在 B1-BTZ 分子中比在 B1 分子中增加了 1.6%, C=O 键在 B1-Qu 分子中比在 B1 分子中增加了 2.1%,其余的键长变化不超过 1%。这说明第二受体的加入对 B1 受体部分的键长带来微弱影响,但是对其余部分未有影响。由表 2 中二面角数据可以看出,给体 D 和第二受体单元 A'间 B1-BOD 和 B1-BTZ 的二面角为 12.75°和 18.21°,其他都在 29°~40°之间,说明第二受体单元对 B1 分子的共面性有轻微影响,但是分子整体结构还是趋于平面。7 种染料分子的立体结构都表明,三苯胺中的 3 个苯环分布在不同的平面上,即三苯胺还保持着其空间立体结构,染料分子按照给体-共轭桥-受体的顺序呈线性分布,其良好的空间构型可以降低染料的聚集程度,提高电子的分子内部传输。

2.2 前线分子轨道的电荷分布

由图 5 的 HOMO 和 LUMO 能级的电荷分布可以看出,B1 分子的 HOMO 能级的电子云主要分布在三苯胺和羧基上,LUMO 能级的电子云主要分布在羧基乙酸和邻近的一个苯环上,少量在另外的 2 个苯环上,电子在 2 个能级上分布的差异表明可以发生分子内电荷转移。引入第二受体单元后,在 HOMO 能级时,染料的电子云主要聚集分布着 D-A'-π-A 的前 3 个部分上,即给体 D、第二电子受体 A'和 π 桥上;而在 LUMO

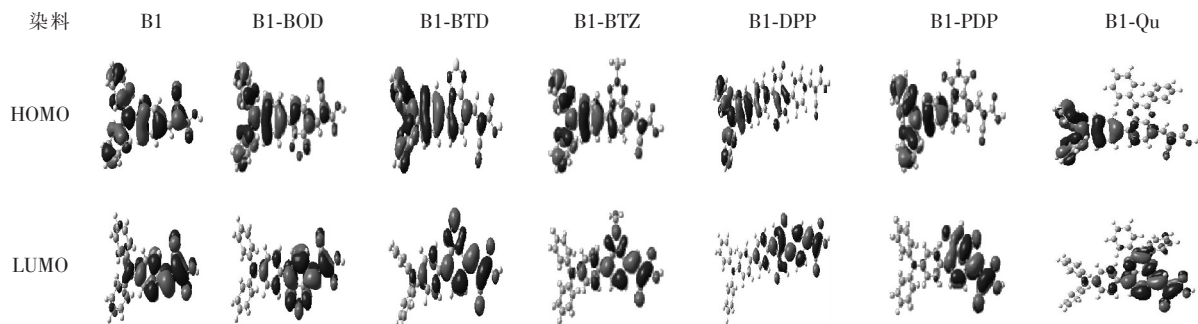


图5 染料 HOMO 和 LUMO 能级的电子云分布

Fig.5 Electron cloud distribution of the HOMO and LUMO energy levels

能级时,染料的电子云则主要聚集在氰基乙酸、第二受体单元和邻近一个苯环上。这说明加入的第二受体对不同能级的电子云分布产生了一定的影响,染料在吸收能量后电子给体的能量高且不稳定,受到第二受体的拉力作用较强,更容易离开三苯胺。而 D- π -A 染料的电子转移程度较小,其性能理论上低于其他 6 种结构。

2.3 能级

研究的 7 种染料分子的 HOMO 和 LUMO 能量值如图 6 所示。与常用的氧化还原电对相比,7 种染料的 HOMO 能级值都要低于氧化还原电对的还原电位 -4.8 eV,说明失去电子后的氧化态染料可以得到电子再生。7 种染料的 LUMO 能级值均高于 TiO_2 的导带能级 -4.00 eV,表明染料分子中的电子能注入到 TiO_2 半导体导带中,完成电子的注入过程。

加入第二受体单元后,6 种染料分子的 HOMO 能级与 B1 相比增加不明显,增加范围为 $0.034\sim 0.334$ eV,LUMO 能级与 B1 相比都有明显降低,降低范围为 $0.358\sim 0.985$ eV,其中 B1-DPP 和 B1-BOD 降低了近 1 eV。受此影响,新的 6 种染料分子的 HOMO 和 LUMO 带隙范围为 $1.858\sim 2.447$ eV,小于基础染料 B1 的 3.140 eV。具有不同第二受体单元的染料,带隙大小排列为 $\text{B1-BTZ}(2.447\text{ eV}) > \text{B1-Qu}(2.293\text{ eV}) > \text{B1-PDP}(2.261\text{ eV}) > \text{B1-BOD}(2.121\text{ eV}) > \text{B1-BTD}(2.076\text{ eV}) > \text{B1-DPP}(1.858\text{ eV})$ 。因此,新设计的 6 种染料都具有较小的带隙,有望得到比 B1 更好的电池性能。

2.4 紫外可见吸收光谱

在乙醇溶剂中计算得到 B1 的最大吸收峰在 396.6 nm 处,与实验值 386 nm^[8] 相差 10.6 nm,两者很接近,因此该计算方法可行。按照同样方法得到新的 6 种染料与 B1 的紫外可见吸收光谱,如图 7 所示。

从图 7 可以看出,新的 6 种染料分子与 B1 相比吸收光谱的范围变宽并且最大吸收峰均发生红移,这是由于 6 种染料的带隙都比 B1 要小,带隙变小有利于提高电子注入能量的利用率,带隙越小染料分子激发所需要的能量越低,越容易激发。吸收范围从小到大的顺序为 $\text{B1} < \text{B1-PDP} < \text{B1-Qu} < \text{B1-BTZ} < \text{B1-BOD} < \text{B1-BTD} < \text{B1-DPP}$,吸收范围越大吸收效率越高,性能相对越优。

由于理论计算的紫外吸收光谱是由离散的跃迁耦合得到的,为了更深入地了解第二受体对染料紫外吸收光谱的影响,将 7 种染料详细的跃迁参数列于表 3,包含吸收波长、激发能、激发态、振子强度和轨道贡献。通过分析最大吸收波长位置可知,与 B1(396.6 nm)相比,其余 6 种染料都发生了明显的红移,按照红移排序为 $\text{B1-PDP}(418.4\text{ nm}) < \text{B1-Qu}(452.7\text{ nm}) < \text{B1-BTZ}(469.3\text{ nm}) < \text{B1-BTD}(482.6\text{ nm}) < \text{B1-DPP}(522.0\text{ nm}) < \text{B1-BOD}(530.8\text{ nm})$ 。红移大小不同是由于增加的第二受体单元的共轭程度不同。

由表 3 中的激发态可知,最大吸收波长是由 $S_0 \rightarrow S_1$ 变化导致的,这部分跃迁基本来源于 HOMO-LUMO 能级的电荷跃迁贡献,除了 B1-DPP 分子的 $S_0 \rightarrow S_1$ 变化中 HOMO-LUMO 能级的电荷跃迁贡献占 42% ,其他 6 种分子的贡献都超过了 82% 。这些结果表明新的染料分子都具有较好的电荷转移特性,结合上文中的 HOMO 能级和 LUMO 能级的电荷分布,可知染料确实可以再吸收太阳光后发生显著的分子内电荷转移。

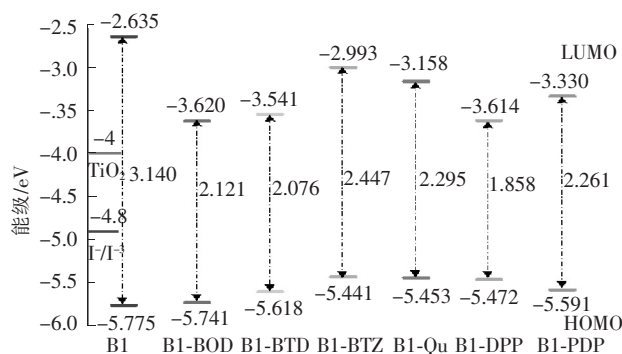


图 6 6 种染料分子的 HOMO,LUMO 能级和带隙

Fig.6 HOMO and LUMO energy levels and HOMO-LUMO gaps of six dyes

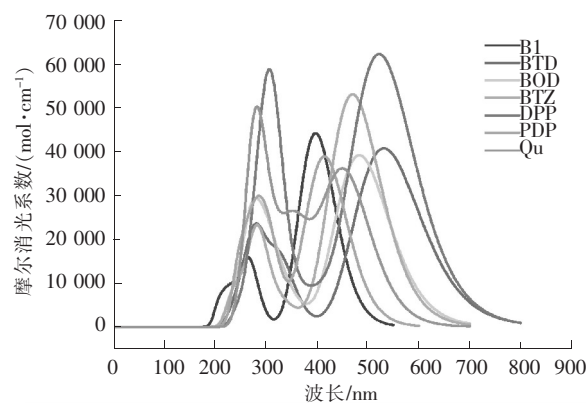


图 7 染料的紫外可见吸收光谱图

Fig.7 UV visible absorption spectra of dyes

表3 7种染料的电子跃迁参数

Tab.3 Electronic transition parameters of seven dyes

染料	吸收波长(nm)/激发能(eV)	激发态	振子强度	轨道贡献
B1	396.6/3.126	$S_0 \rightarrow S_1$	1.093 4	H-0→L+0(92%)
	269.8/4.596	$S_0 \rightarrow S_3$	0.165 6	H-5→L+0(12%) H-0→L+1(10%) H-0→L+2(65%)
	263.8/4.699	$S_0 \rightarrow S_5$	0.137 5	H-5→L+0(23%) H-1→L+0(14%) H-0→L+2(20%)
	243.8/5.086	$S_0 \rightarrow S_7$	0.102 9	H-2→L+0(14%) H-0→L+3(30%) H-0→L+5(23%)
B1-BOD	530.8/2.336	$S_0 \rightarrow S_1$	1.008 2	H-0→L+0(86%) H-1→L+0(11%)
	326.2/3.801	$S_0 \rightarrow S_3$	0.335 0	H-1→L+1(25%) H-0→L+1(67%)
	285.2/4.348	$S_0 \rightarrow S_6$	0.172 4	H-0→L+2(33%) H-0→L+3(44%)
	276.5/4.485	$S_0 \rightarrow S_7$	0.207 6	H-0→L+4(86%)
B1-BTD	482.6/2.569	$S_0 \rightarrow S_1$	0.969 1	H-0→L+0(84%) H-1→L+0(13%)
	345.8/3.586	$S_0 \rightarrow S_2$	0.140 9	H-0→L+0(10%) H-1→L+0(78%)
	308.8/4.015	$S_0 \rightarrow S_3$	0.279 9	H-0→L+1(65%) H-1→L+1(26%)
	292.5/4.239	$S_0 \rightarrow S_4$	0.216 6	H-7→L+0(64%) H-6→L+0(12%)
	274.0/4.525	$S_0 \rightarrow S_6$	0.149 0	H-0→L+2(59%) H-0→L+3(12%)
	272.1/4.557	$S_0 \rightarrow S_7$	0.130 9	H-0→L+2(17%) H-0→L+3(51%)
	266.7/4.650	$S_0 \rightarrow S_8$	0.203 7	H-0→L+4(79%)
B1-BTZ	469.3/2.642	$S_0 \rightarrow S_1$	1.313 4	H-0→L+0(82%) H-1→L+0(13%)
	338.7/3.660	$S_0 \rightarrow S_3$	0.104 4	H-1→L+0(74%)
	285.2/4.348	$S_0 \rightarrow S_6$	0.224 4	H-0→L+4(85%)
	275.7/4.497	$S_0 \rightarrow S_7$	0.176 1	H-1→L+1(10%) H-0→L+2(18%) H-0→L+3(51%)
B1-DPP	522.0/2.375	$S_0 \rightarrow S_1$	1.536 8	H-0→L+0(42%) H-1→L+0(50%)
	392.4/3.160	$S_0 \rightarrow S_2$	0.175 0	H-1→L+0(40%) H-0→L+0(38%)
	311.4/3.981	$S_0 \rightarrow S_5$	1.129 9	H-5→L+0(31%) H-1→L+1(11%) H-0→L+2(30%)
B1-PDP	418.4/2.963	$S_0 \rightarrow S_1$	0.848 8	H-0→L+0(79%)
	385.1/3.220	$S_0 \rightarrow S_2$	0.162 0	H-1→L+1(78%)
	306.7/4.042	$S_0 \rightarrow S_4$	0.371 3	H-6→L+0(24%) H-1→L+0(49%)
	280.5/4.419	$S_0 \rightarrow S_7$	0.226 0	H-0→L+4(89%)
B1-Qu	452.7/2.739	$S_0 \rightarrow S_1$	0.867 8	H-2→L+0(12%) H-0→L+0(82%)
	361.0/3.435	$S_0 \rightarrow S_2$	0.501 6	H-2→L+0(29%) H-1→L+0(49%)
	328.8/3.771	$S_0 \rightarrow S_4$	0.107 9	H-2→L+0(38%) H-1→L+0(21%)
	311.5/3.980	$S_0 \rightarrow S_5$	0.225 5	H-2→L+1(18%) H-0→L+1(62%)
	289.0/4.290	$S_0 \rightarrow S_7$	0.274 7	H-0→L+2(39%) H-0→L+3(22%)
	283.2/4.379	$S_0 \rightarrow S_8$	0.223 8	H-0→L+5(19%) H-0→L+6(63%)
	281.7/4.401	$S_0 \rightarrow S_9$	0.126 6	H-0→L+2(11%) H-0→L+3(45%)
	276.4/4.487	$S_0 \rightarrow S_{10}$	0.261 3	H-6→L+0(12%) H-1→L+1(28%) H-1→L+2(30%)
	272.3/4.554	$S_0 \rightarrow S_{11}$	0.185 0	H-5→L+0(20%) H-1→L+2(24%)

注:只列出震荡强度 $f > 0.1$ 及轨道比 $> 10\%$ 的 H=HOMO 和 L=LUMO 部分。

吸收波长越大,与之对应的激发能越小,因此最大吸收波长对应的激发能排序为 B1(3.126 eV) > B1-PDP(2.963 eV) > B1-Qu(2.739 eV) > B1-BTZ(2.642 eV) > B1-BTD(2.569 eV) > B1-DPP(2.375 eV) > B1-BOD(2.336 eV)。由上文可知,6种染料的带隙排序 B1-BTZ > B1-Qu > B1-PDP > B1-BOD > B1-BTD > B1-DPP,因为 HOMO-LUMO 的带隙对应电子从 HOMO 能级向 LUMO 能级发生跃迁需要的能量,而这部分跃迁除了导致 $S_0 \rightarrow S_1$ 变化,还会产生其他激发态,如 B1-BTD 中 HOMO-LUMO 的跃迁占 $S_0 \rightarrow S_2$ 的 10%,因此带隙排序与最大吸收峰对应的能量排序略有不同。

B1 只有 $S_0 \rightarrow S_1$ 的振子强度大于 1,其他都较小,引入第二受体单元后,除了 B1-PDP 和 B1-Qu 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 的振子强度小于 1 外,其他分子都大于或接近 1。同时,第二受体单元还增强了部分激发态的振子强度。例如: $S_0 \rightarrow S_3$ 在 B1-BOD(0.335 0),B1-BTD(0.279 9)中; $S_0 \rightarrow S_5$ 在 B1-DPP(1.129 9),B1-Qu(0.225 5)中; $S_0 \rightarrow S_7$ 在 B1-BOD(0.207 6),B1-BTD(0.130 9),B1-Qu(0.274 7)中。

综合分析以上数据可知,B1-BOD,B1-BTD 和 B1-DPP 染料的带隙较其他 4 种小,红移现象更明显,具

有较宽的吸收峰,因此理论上具有更好的电池性能。

为了进一步比较 B1-BOD, B1-BTD 和 B1-DPP 染料的光电转化性能,列出了这 3 种染料分子更详细的占据轨道和未占据轨道的电荷分布,见图 8。

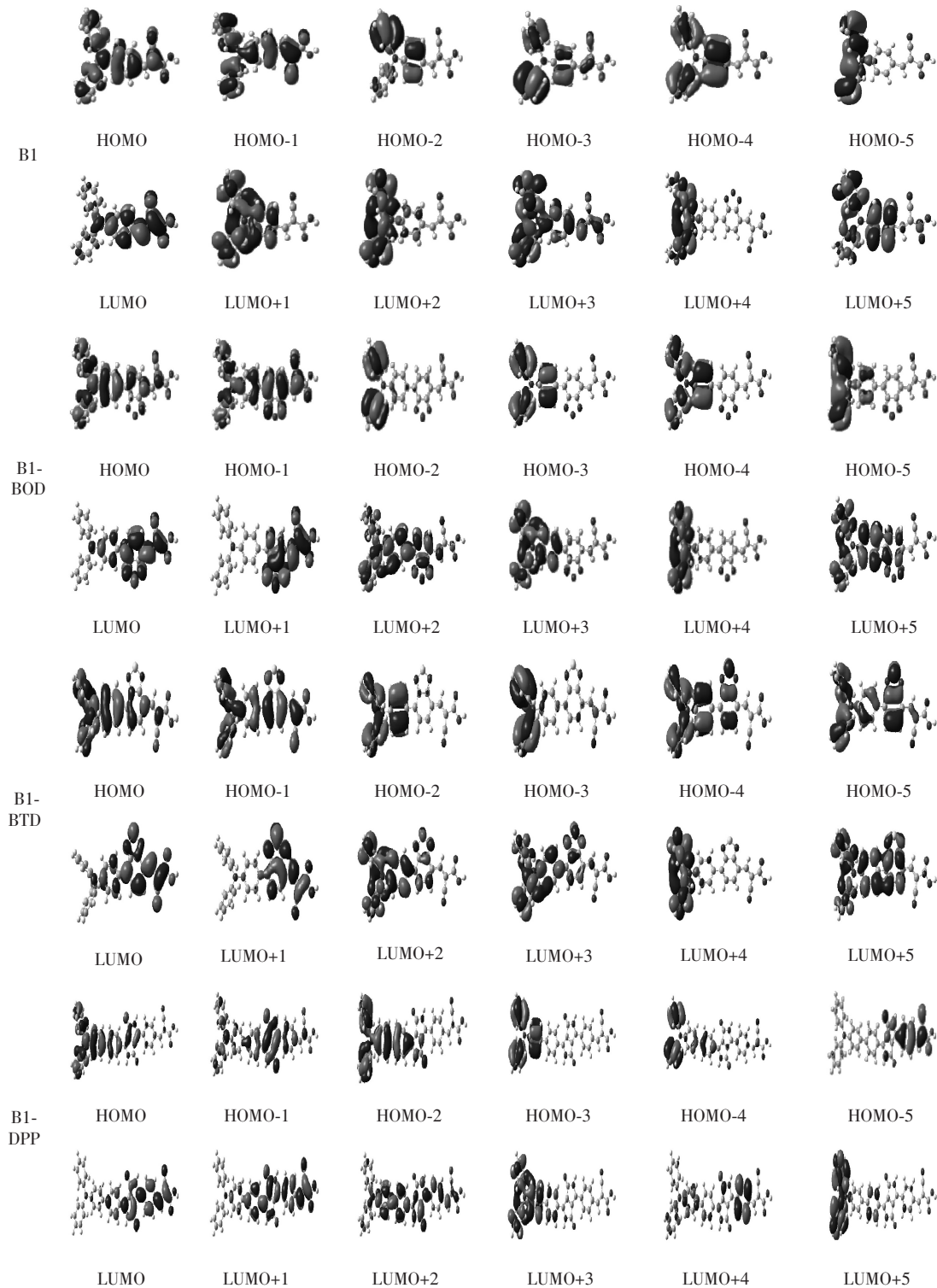


图 8 染料 B1, B1-BOD, B1-BTD 和 B1-DPP 的部分前线分子轨道

Fig.8 Partial frontier molecular orbitals of the dye B1, B1-BOD, B1-BTD and B1-DPP

从图 8 可知,染料的 HOMO-1 和 HOMO 能级的电子云主要分布在三苯胺、第二受体单元、 π 桥和氰基上; HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4 和 HOMO-5 能级的电子云主要分布在三苯胺上。3 种设计的染料与 B1 一样,其占据轨道都可以起到电子给体的作用。染料的 LUMO 能级的电子云分布与更高未占据轨道

(LUMO+1 到 LUMO+5) 差异较大。B1 只有 LUMO 和 LUMO+3 能级的电子可以继续从氰基乙酸基团向 TiO_2 转移, 形成有效的光电转化^[16-20]。B1-BOD, B1-BTD 和 B1-DPP 只有 LUMO 和 LUMO+1 能级的电子可以有效从染料分子转移到 TiO_2 , 其他能级的电子没有分布在电子受体上, 当电子受体与 TiO_2 相连后, 电子不能进一步转移。这是由于第二受体具有较强的电子吸收能力, 其与染料受体单元氰基乙酸直接相连, 会导致注入电子回传, 限制光电转换效率^[21-23]。

此外, 从表 3 可知, B1-BOD, B1-BTD 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 主要由 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁贡献, 分别为 86% 和 84%; $S_0 \rightarrow S_3$ 主要由 HOMO 轨道到 LUMO+1 轨道的跃迁贡献, 分别为 67% 和 65%。基态到这 2 个激发态的跃迁, 可以保证其发生光电转化。B1-DPP 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 主要由 HOMO-1 和 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁贡献, 分别占 50% 和 42%; $S_0 \rightarrow S_5$ 主要由 HOMO-5 到 LUMO 轨道和 HOMO-1 到 LUMO+1 轨道的跃迁贡献, 分别占 31% 和 11%, 这些跃迁可以促使其发生光电转化。同时, B1-BTD 的 $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_4$, B1-DPP 的 $S_0 \rightarrow S_2$, 都可以实现向 TiO_2 的转移。因此, B1-BOD, B1-BTD 和 B1-DPP 都具有比 B1 更有利于光电转化的结构。

3 结 语

利用第一性原理对 7 种三苯胺类敏化染料分子进行了结构优化、电荷分布、能级、紫外可见吸收光谱的模拟计算, 得出以下结论。

1) 所设计的 6 种染料分子的几何构型都具有立体性, 并且电子均可以沿 D-A'- π -A 方向流动, 遵循染料电荷受激发从 HOMO 能级跃迁到 LUMO 能级的规律。

2) 设计的 6 种 D-A'- π -A 型染料分子满足电荷从染料向 TiO_2 转移和电荷从电解质向染料转移的要求, 可以作为染料敏化太阳能电池中的敏化染料。HOMO 能级值和 LUMO 能级带隙大小顺序为 B1 > B1-BTZ > B1-Qu > B1-PDP > B1-BOD > B1-BTD > B1-DPP。差值越小, 电子激发到高轨道所需能量越少, 越容易激发, 容易将光能转化成电能, 性能越优良。

3) 与初始构型相比, 设计的 6 种 D-A'- π -A 型染料分子的吸收波长范围变宽, 顺序为 B1 < B1-PDP < B1-Qu < B1-BTZ < B1-BOD < B1-BTD < B1-DPP。吸收波长范围越宽, 吸收光能越容易发生激发, 性能越优良。

4) 以上模拟结果说明, 设计的 6 种 D-A'- π -A 型染料分子在理论上性能均优于母体 D- π -A 分子, 且 B1-BOD, B1-BTD, B1-DPP 这 3 种敏化染料分子的性能相对较优。这可以为进一步提升染料敏化太阳能电池的光电转化效率提供理论依据。

参考文献/References:

- [1] O'REGAN B, GRFITZELI M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized [J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [2] GRÄTZEL M. Dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, 4: 145-153.
- [3] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L, et al. Dye-sensitized solar cells [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6595-6663.
- [4] LI Feng, ZHU Yizhou, ZHANG Shaochun, et al. Pyrrolo[3,2,1-k]phenothiazine-based D- π -A type organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 139: 292-299.
- [5] LIN Chundan, SHAO Changjing, LIU Yun, et al. TDFT screening auxiliary withdrawing group and design the novel D-A- π -A organic dyes based on indoline dye for highly efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 167: 127-133.
- [6] 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.
- [7] TAKAYUKI K, MASAOKI I, KOICHIRO S, et al. Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO_2 solar cells [J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 1806-1812.
- [8] 吴永真, 张维伟, 朱为宏. D-A- π -A 型有机敏化染料的光谱调控与稳定性提升 [J]. *化工学报*, 2016(1): 231-239.
WU Yongzhen, ZHANG Weiwei, ZHU Weihong. D-A- π -A type has the spectral control and stability of the sensitization dye [J]. *Journal of Chemical Industr*, 2016(1): 231-239.
- [9] RYAN Y L, ABCHUANPEI L, YUNGCHUNG B C, et al. Benzothiadiazole-containing donor-acceptor-acceptor type organic sensitizers for solar cells with ZnO photoanodes [J]. *Chem Commun*, 2012(48): 12071-12073.

- [10] JENSHYANG N I, AYICHI Y, LIN B T. Organic dyes with fused segment comprising benzotriazole and benzotriazole entities as the conjugated spacer for dye-sensitized solar cells [J]. *Chem Commun*, 2012(4): 1-3.
- [11] XIA Hongqiang, WANG Jian, BAI Fuquan, et al. Theoretical studies of electronic and optical properties of the triphenylamine-based organic dyes with diketopyrrolopyrrole chromophore [J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 113: 87-95.
- [12] BISMI B, DONA M, BENNY K. An overview on the spectrum of sensitizers: The heart of dye sensitized solar cells [J]. *Solar Energy*, 2014, 108: 479-507.
- [13] 裴娟, 曹荣玺, 郝彦忠, 等. 异质结表/界面修饰对杂化太阳能电池性能的优化 [J]. *河北科技大学学报*, 2017, 38(5): 486-492.
PEI Juan, CAO Rongxi, HAO Yanzhong, et al. Modification of heterojunction surface/interface to optimize the hybrid solar cells efficiency [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2017, 38(5): 486-492.
- [14] LI X, HU Y, SANCHEZ-MOLINA I, et al. Insight into quinoxaline containing D- π -A -dye-s for dye-sensitized solar cells with cobalt and iodine based electrolytes: The effect of pbri-dge on the HOMO energy level and photovoltaic performance [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 33-43.
- [15] KARTHIK D, KUMAR V, JUSTINTHOMAS K R, et al. Synthesis and characterization of thieno[3,4-d]imidazole-based organic sensitizers for photo-electrochemical cells [J]. *Dyes Pigment*, 2016, 129: 60-70.
- [16] HALUK D, GÖZDE M S, DENIZ A, et al. Impact of the different electron-releasing subunits on the dye-sensitized solar cell performance of new triphenylamine-benzimidazole based molecules [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 157-165.
- [17] FITRI A, BENJELLOUN A T, BENZAKOUR M, et al. Theoretical investigation of new thiazolothiazole-based D- π -A organic dyes for efficient dye-sensitized solar cell [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 124: 646-654.
- [18] FRANCO S, GARIN J, MARTINEZ N, et al. New D- π -A-conjugated organic sensitizers based on 4H-pyran-4-ylidene donors for highly efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Org Lett*, 2012, 14: 752-755.
- [19] GUO Meiyuan, HE Rongxing, DAI Yulan, et al. Electron-deficient pyrimidine adopted in porphyrin sensitizers: A theoretical interpretation of π -spacers leading to highly efficient photo-to-electric conversion performances in dye-sensitized solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 11: 9166-9179.
- [20] DINCALP H, SALTAN G M, AYKUT D, et al. Impact of the different electron-releasing subunits on the dye-sensitized solar cell performance of new triphenylamine-benzimidazole based molecules [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 157-165.
- [21] YELLA A, MAI C L, ZAKEERUDDIN S, et al. Molecular engineering of push-pull porphyrin dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells: The role of benzene spacers [J]. *Angew Chem*, 2014, 53: 2973-2977.
- [22] WU Yongzhen, ZHU Weihong, SHAIK M, et al. Insight into D-A- π -A structured sensitizers: A promising route to highly efficient and stable dye-sensitized solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 9307-9318.
- [23] ROH D, KIM K M, NAM J S, et al. Strategy for improved photoconversion efficiency in thin photoelectrode films by controlling spacer dihedral angle [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 24655-24666.