



钌配合物基太阳能电池光敏剂分子设计的最新研究进展

凡素华 王科志*

(北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 基于钌配合物染料的敏化太阳能电池与传统的硅半导体太阳能电池相比, 具有较低的成本和较高的光电转换效率(8%~11%)。本文重点从钌配合物染料分子中固定配体的选择、辅助配体中引进具有空穴传输功能的三苯胺(或咔唑)基团以及配合物摩尔消光系数的提高 3 方面介绍近年钌配合物染料分子设计的研究进展。

关键词: 太阳能电池; 光敏剂; 钌配合物; 分子设计

中图分类号: O614.82[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1206-07

Recent Advances on Molecular Design of Ruthenium(II) Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells

FAN Su-Hua WANG Ke-Zhi*

(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: This review highlights recent advances on the molecular engineering of ruthenium(II) complex-based dyes, special attention has been paid on the topics of selection of anchoring ligands, ancillary ligands containing hole-transport functional triphenylamine and carbazole groups, and enhancements in molar extinction coefficients.

Key words: solar cell; sensitizer; ruthenium complex; molecular design

传统能源, 如石油、天然气和煤的储量有限, 因此发展可再生能源成为世界关注的焦点之一。太阳能光伏电池可以直接将太阳能转换为电能, 为能源的再生提供了直接的和清洁的途径^[1]。

新一代的染料敏化纳米晶太阳能电池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSCs)因成本低, 近年来, 在学术界和商业界掀起了研究的热潮^[2-6]。通常, DSSCs 由纳米晶金属氧化物半导体膜、染料光敏剂、氧化还原电解质和对电极四部分组成。其中, 染料光敏剂是提高总的能量转化效率的重要途径之一。近年来已涌现出大批的新颖染料, 其中包括钌配合物染料^[7,8]、纯有机染料^[9,10]和金属卟啉染料^[11,12]等。在这些染料之中, 其中钌配合物染料由于在可见区具有强而宽

的金属中心到配体的电荷跃迁、合适的氧化还原电势、以及在氧化态和还原态较好的稳定性而成为有效的光敏剂。理想的染料应该具备下列条件: (1) 有一个固定基团可以嫁接到半导体的表面; (2) 染料的 LUMO 能级应足够高可以保证电子有效的注入半导体的导带, HOMO 能级应足够低确保基态的染料被氧化还原电对再生; (3) 在可见光区有强的吸收; (4) 有足够高的稳定性, 在光照作用下可以承受 10^8 次循环而不会分解^[13]。

在如图 1 所示的电子转移过程中, 钌配合物染料的 2,2'-联吡啶上的羧酸把染料嫁接到半导体的表面, 基态的钌配合物吸收可见光跃迁到最低激发态, 即电子由金属中心的 d -轨道跃迁到配体 4,4'-二

收稿日期: 2008-05-02。收修改稿日期: 2008-06-20。

国家自然科学基金(No.20771016, 90401007)、北京市自然科学基金(No.2072011)和高等学校博士学科点专项科研基金(No.20060027002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: kzwang@bnu.edu.cn

第一作者: 凡素华, 女, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 金属配合物光电材料和器件。

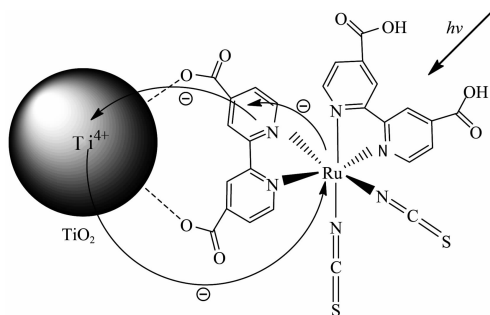
图 1 N3 染料键合到 TiO_2 表面上电子转移过程

Fig.1 Electron transfer process involves N3 bound to the surface of the TiO_2

羧酸-2,2'-联吡啶的 π^* 轨道,紧接着电子就会以飞秒到皮秒级的速度注入到二氧化钛的导带,电子在外电路中流动,产生光电流。

Grätzel 小组^[2,7,13]在染料敏化太阳能电池研究中取得了巨大的成就。利用明星分子 N3 *cis*- $\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ (H_2dcbpy =4,4'-二羧酸-2,2'-联吡啶)做光敏剂,固定到无机半导体纳米晶二氧化钛的表面,总的太阳能转化效率超过 10%^[8]。然而,开发太阳能电池在实际生活中的应用,进一步提高其总的太阳能转换效率是有必要的。因此,人们不断从纳米材料^[14]、电解质的组成^[15]和染料分子的设计^[13,16]等方

面进一步改进,提高光电转换的总效率。有关方面的重要进展均反映在一些优秀的综述文章中^[1-6]。虽然影响光电性能的因素很多,但设计合成出合适的光敏剂是最关键的因素之一。本文从固定配体的选择、辅助配体中引进具有空穴传输功能的三苯胺或咔唑基团和提高钌配合物染料摩尔消光系数 3 个方面来描述一个有效的光敏剂所具有的最基本结构特征,侧重评述新型光敏剂的最新研究进展。

1 固定配体的选择

用作染料敏化太阳能电池的光敏剂的分子结构中一般包括固定配体和辅助配体。固定配体是把染料和金属氧化物半导体(TiO_2 , ZnO)连接起来的一座“桥”,可使染料分子牢固的“嫁接”到半导体表面,致使在光照作用下,激发态的电子能有效的注入到半导体的导带,这是确保太阳能电池稳定性的重要因素之一。常见的具有固定作用的基团有酯基、羟基、酰氯、羧酸盐、酰胺、乙酰丙酮、水杨酸、羧酸和磷酸等^[17-19],大部分染料分子以羧酸和磷酸为固定基团^[20]。具有不同固定基团的染料分子的结构见图 2,部分化合物的吸收光谱和光电数据列于表 1。

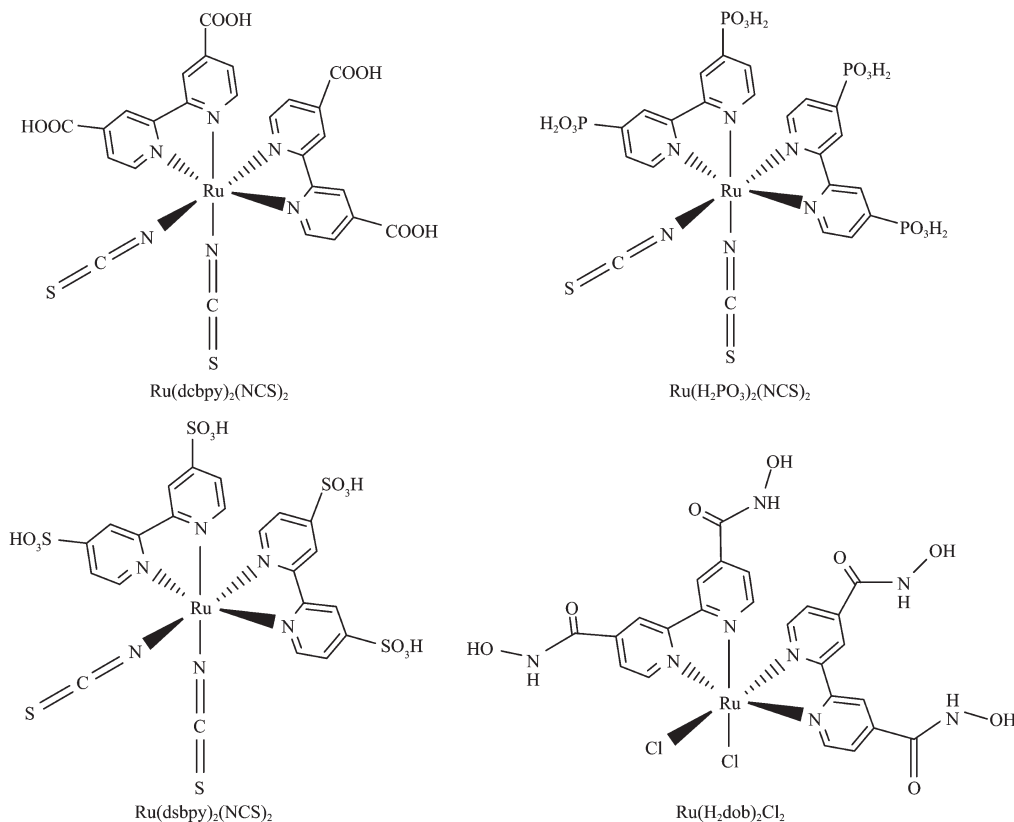


图 2 具有典型固定基团的钌染料分子结构图

Fig.2 Molecular structures of ruthenium(II) dyes with typical anchoring groups

表 1 典型染料分子的吸收光谱数据和光电性能参数

Table 1 Absorption and photoelectric data of typical dye sensitizers

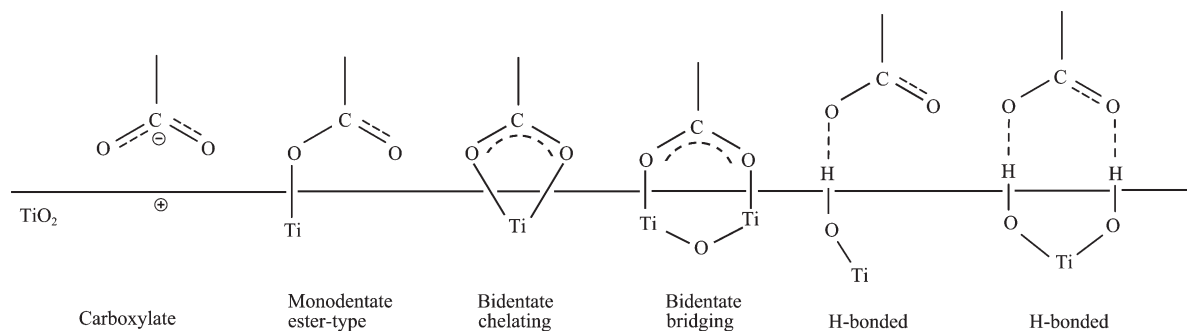
Sensitizers	$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\varepsilon / (10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$)	Solvent	$V_{\text{oc}} / \text{mV}$	$I_{\text{sc}} /$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	ff / %	IPCE / %	$\eta / \%$	Ref.
N3	539(1.42)	ethanol	720	18.2	73		10.0	[21,22]
N719	535(1.47)	DMF	730	16.6	73	74	8.8	[23,24]
N820	524(1.16)	ethanol	690	9.0	71	67	4.4	[25,26]
N845	535(1.10)	DMF						[23]
Ru-TPA-NCS	526(2.45)		767	4.4	34		1.5	[27,28]
Ru-TPD-NCS	540(2.67)		757	9.6	35		3.4	[28,29]
Ru(eecioph)	527(1.09)	DMF	620	10.9	59		5.3	[30]
Ru(dsbpy) ₂ (NCS) ₂	523(1.0)	ethanol	520	0.5	36		0.4	[31]
Ru(H ₂ PO ₃) ₂ (NCS) ₂	484(0.7)	0.1 mol · L ⁻¹ H ₂ SO ₄	490	5	67	~75		[32]
Ru(H ₂ dob) ₂ (H ₂ O) ₂	561	DMF	612	4.36	59			[33]
Ru(H ₂ dob) ₂ Cl ₂	576	DMF	595	4.58	56			[33]
Ru(bpy) ₂ (bpy-CH ₂ COOLi)(PF ₆) ₂	456(1.85)	acetonitrile	245	0.83		34±5		[34]
Z907	543(1.22)		701	12.16	69.9		6.0	[35]
K19	543(1.82)		711	14.61	67.1		7.0	[35]
N945	550(1.89)	acetonitrile: tert-butanol	728	17.96	71	91	9.29	[36]
DSCS13	554(3.06)	ethanol	733	10.1	69	66	5.11	[26]

Notes: TPA=(2, 2'-bipyridyl-4, 4'-bis(vinyltriphenylamine), TPD=4, 4'-bis(vinyltetraphenylazidene), H₂dob=4, 4'-(CONHOH)₂-2, 2'-bipyridine, dsbpy=2, 2'-bipyridine-4, 4'-disulphonic acid

研究表明,在诸多的键合基团中,具有羧酸和磷酸基团的钌配合物染料,是较好的光敏剂^[20]。以磷酸作为固体基团的光敏剂可以取代具有羧酸基团的光敏剂。在所报道的具有磷酸基团的光敏剂中,性能最好的化合物是具有磷酸基的三联吡啶钌配合物光敏剂,其 IPCE 值(IPCE:入射单色光子-电子转化效率, $\text{IPCE}(\%) = \frac{1240 I_{\text{sc}}}{\lambda \phi} \times 100$)最大达到 75.6%^[37]。最近, Polo^[38]等报道了一系列具有羧基固定基团的钌染料 Ru(H₂dob)₂L₂ (L=Cl⁻, H₂O)。该类化合物具有强而

宽的遍及整个可见光区的 MLCT 吸收,用作光敏剂获得了 612 mV 的开路光电压(V_{oc}),短路光电流(I_{sc})达到 4.36 mA · cm⁻²(Ru(H₂dob)₂(H₂O)₂)。这表明固定基团与半导体的键合作用强,可以使电子有效的注入半导体的导带。

在众多钌敏化剂中,文献数据表明具有羧酸固定基团的钌配合物是最好的光敏剂^[39],羧酸固定基团与金属氧化物(TiO₂)的作用模式通常包括单齿、螯合、桥联、酯键和氢键结合等(图 3)^[40]。

图 3 羧酸与半导体 TiO₂ 几种可能的键合模式Fig.3 Possible binding modes for carboxylic acid groups on semiconductor TiO₂

2 辅助配体中引进具有空穴传输功能的基团

近年所报道的钌配合物光敏剂中,具有羧酸基团的钌配合物染料^[39,41,42]是研究的热点。在 Ru(II)配合物 Ru(H₂dc bpy)L(NCS)₂中,H₂dc bpy 是固定配体,L 是辅助配体。虽然 L 配体没有与半导体直接键合,但可以通过设计辅助配体来调节整个化合物的光物

理性质和光电性能^[43-45]。因而对光敏剂进行分子结构的优化尤为重要。

有关对染料 HOMO 和 LUMO 能级的调控在文献^[46,47]中给予了详细报道,本文不再赘述。我们主要从辅助配体中引进具有空穴传输功能的三苯胺、咔唑基团来综述对 Ru(II)配合物染料分子设计的最新研究进展。含有空穴传输基团的钌配合物染料,结构见图 4。

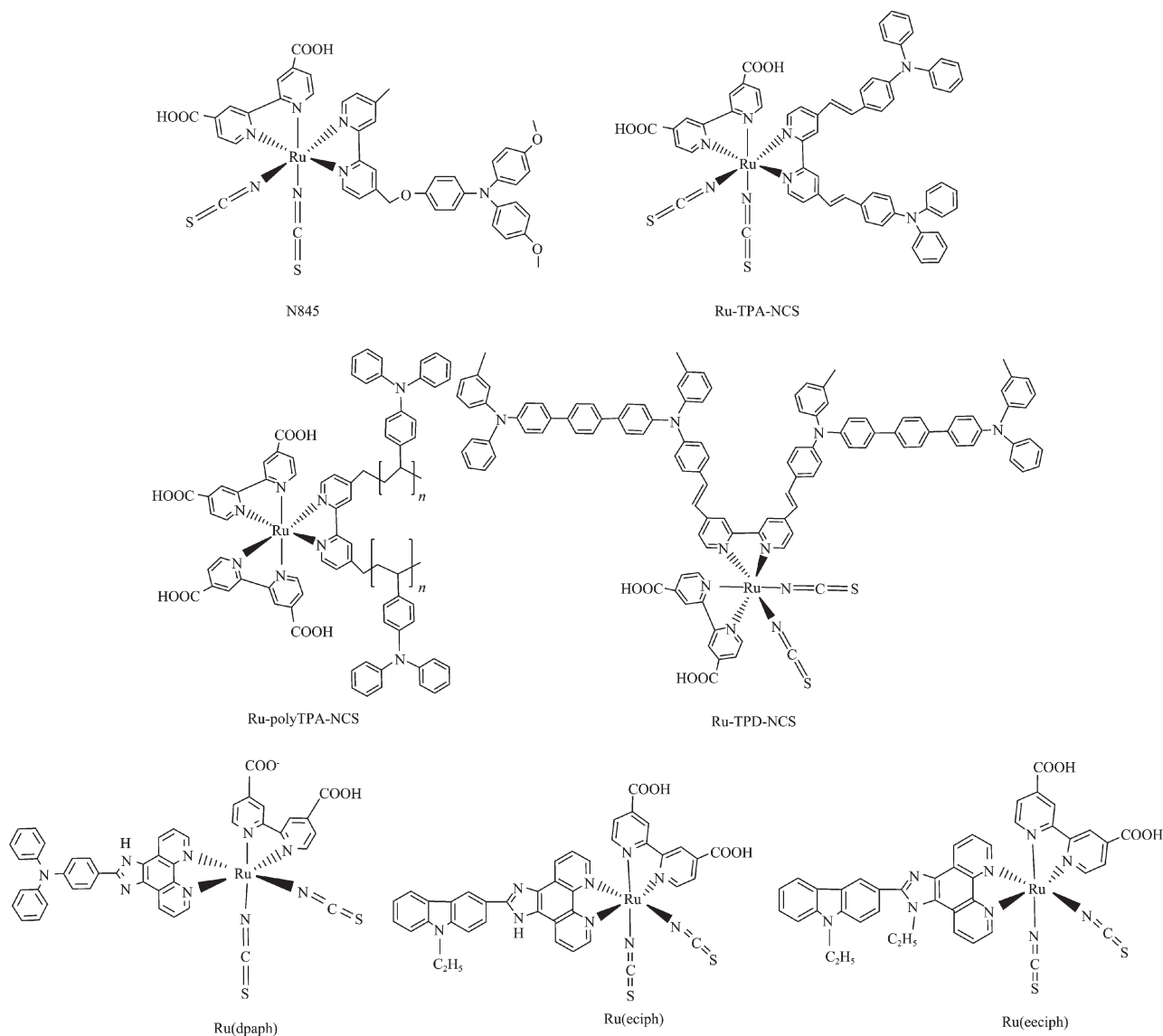


图 4 辅助配体中具有空穴传输功能基团的钌染料

Fig.4 Molecular structures of the Ru(II) dyes containing hole transporting groups

2.1 辅助配体中引进三苯胺基团

到目前为止,多联吡啶钌配合物由于具有宽的可见光吸收、好的稳定性和合适的氧化电位被公认为是最好的光敏剂,能使太阳光转为电能的总效率超过 10%^[47,48]。与此同时,纯的有机染料,具有三苯胺

基团的衍生物作为电子给体的染料在光伏电池中的应用也被广泛研究^[49-52]。理论和实验研究表明,三苯胺由于具有非平面结构可以阻止染料的聚集^[53];经过对分子的不断优化,使光电转换总效率由 3.5%增加到 5.8%^[54]。这充分说明具有空穴传输功能的三苯

胺基团在光伏电池中有着重要的作用。

2004 年, Hirata 等^[23]在钌多联吡啶配合物中首次引入三苯胺配体合成出 N845 染料, 该染料被键合到半导体 TiO_2 的表面, 经光照后染料以皮秒级的速度将电子注入到半导体的导带, 形成电子空穴对。同时三苯胺作为电子给体, 可以纳秒级的速度还原被氧化的染料, 形成长距离的电荷分离态, 从而有效的减少了电子的回传, 使开路光电压增大。Thelakkat 小组^[27-29]报道了具有天线分子的三苯胺衍生物钌配合物染料在固态和液态太阳能电池中均取得了好的光电效果(数据见表 1)。他们同时还研究了该分子在光电转化中的多步电荷转移过程。鉴于这种理念我们组最近也合成了具有三苯胺基团($\text{Ru}(\text{dpaph})$)钌配合物敏化剂。

2.2 辅助配体中引进呋唑基团

具有空穴传输功能的呋唑基团, 在光导^[55]、光折射^[56]、二级非线性光学^[57]、太阳能转化^[58]和电致发光^[59]等方面已被广泛研究。然而包括呋唑基团共配位的化合物报道的很少^[60,61]。尤其钌配合包含呋唑基团的光敏剂在太阳能电池中的报道更是少见^[30,45]。我

们课题组以及黄春辉院士课题组研究了在钌配合物中引进呋唑基团的钌光敏剂在太阳能电池中的应用^[30,45]。通过与相似化合物无呋唑基团的钌光敏剂光电数据相比较, 结果表明呋唑基团的引进使开路光电压、短路光电流和总的能量转换效率都得到提高。相关光电数据见表 1。

3 提高钌配合物的摩尔消光系数

作为染料敏化太阳能电池的光敏剂, 不仅要求在可见光区有宽的吸收, 而且应该具有较高的摩尔消光系数。因为光敏剂具有较高的摩尔消光系数可以减少半导体氧化物膜的厚度, 从而减少电子在多孔纳米晶中的传输损失, 因而可以提高开路光电压^[62]。最近, Kuang 等^[63]报道的 K-73 与 N719 染料相比扩大了联吡啶配体的共轭体系, 因而在 545 nm ($\epsilon=1.80 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 处具有强的可见光吸收, 使其获得了近 750 mV 的开路光电压, 在 AM1.5 太阳光照射下获得了 9% 的能量转化效率。

Wang 等^[35]报道的具有两亲性的光敏化剂 K-19 (结构如图 5 所示), 在最低能量的 543 nm 处 MLCT

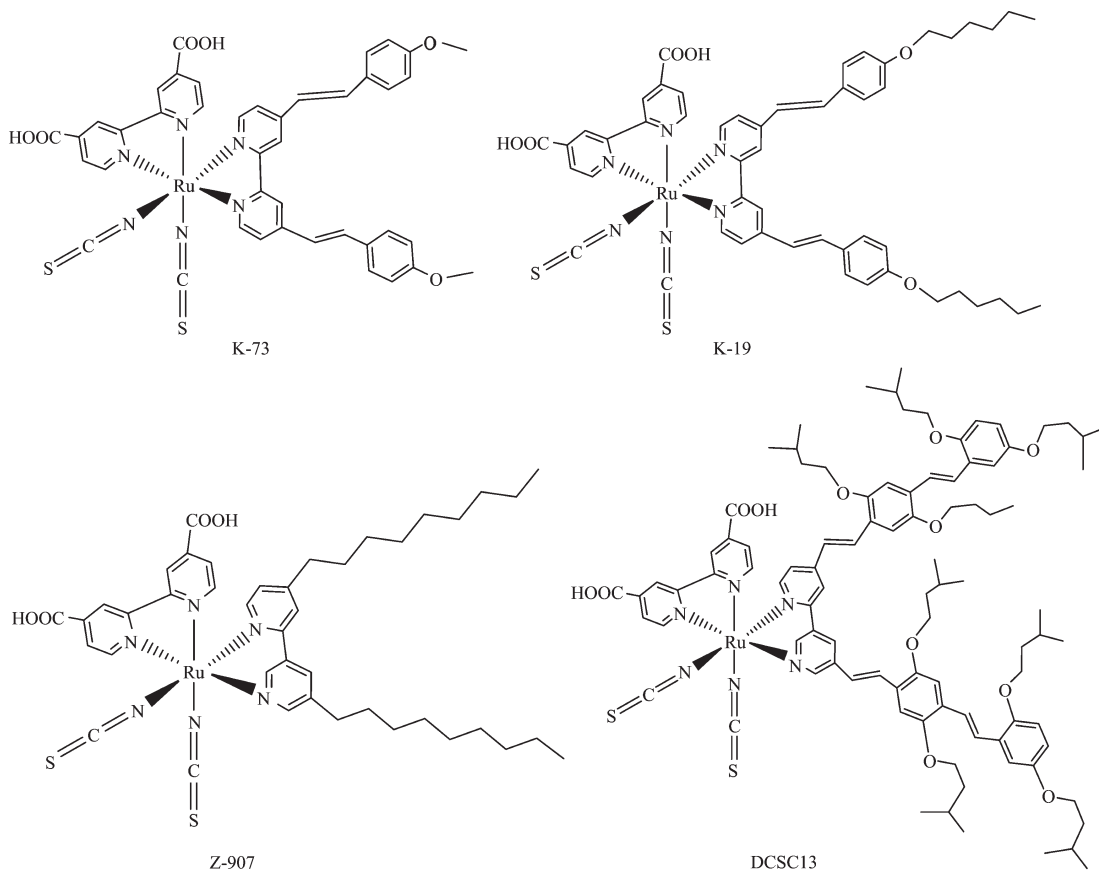


图 5 具有高摩尔消光系数钌染料的分子结构式

Fig.5 Molecular structures of Ru(II) dyes with high molar extinction coefficients

吸收带的摩尔消光系数为 $1.82 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比著名的 N719 ($\epsilon = 1.47 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 Z907 ($\epsilon = 1.22 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的摩尔消光系数都要高。研究表明, 在联吡啶配体上引入烷氧基部分不仅可以增加联吡啶的共轭来增加其摩尔消光系数, 而且可以提高该染料的疏水性, 从而减少由水引起的染料从半导体上脱落。最近由 Lee 等^[26]报道的 1 个含有 8 个烷氧基的 Ru(II) 配合物(DCSC13)在可见光区 442 和 554 nm 处的摩尔消光系数分别为 $7.21 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $3.06 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。与其母体 N820 ($\epsilon = 1.16 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 相比, 不仅 MLCT 谱带发生红移并且摩尔消光系数是 N820 的 2.6 倍。这类分子在太阳能电池中获得 733 mV 的开路光电压, $10.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 短路光电流, 填充因子(η)为 69%, 总的能量转换效率(η)达到 5.11%, 其光电性能比母体 N820 的都要优越(数据见表 1)。

综上所述, 设计合成具有强的固定基团、嫁接合适的基团控制配合物激发态的电荷分离和增强配合物的吸收能力是近年 Ru(II) 配合物基太阳能电池光敏剂研究的主流方向, 其中比羧基键合能力强的固定基团的 Ru(II) 配合物的研究相对滞后。相信不久的将来会有突破性的进展。

参考文献:

- [1] Yamaguchi M. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **2001**, **5**:113~135
- [2] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**, **353**:737~740
- [3] Bignozzi C A, Argazzi R, Kleverlaan C J. *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, **29**:87~96
- [4] Robertson N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2006**, **45**:2338~2345
- [5] Robertson N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2008**, **47**:1012~1014
- [6] Nazeeruddin Md K, Klein C, Liska P, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:1460~1467
- [7] Nazeeruddin M K, Péchy P, Renouard T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(8):1613~1624
- [8] Wang P, Humphry-Baker R, Moser J E, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(17):3246~3251
- [9] Schmidt-Mende L, Bach U, Humphry-Baker R, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**(7):813~815
- [10] Chen R K, Yang X C, Tian H N, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, **189**(2~3):295~300
- [11] Burrell A K, Officer D L, Plieger P G, et al. *Chem. Rev.*, **2001**, **101**(9):2751~2796
- [12] Odobel F, Blart E, Lagree M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**(3):502~510
- [13] Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Lagref J J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**(13~14):1317~1328
- [14] Wang Z S, Huang C H, Huang Y Y, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(2):678~682
- [15] Ito S, Comte P, Charvet R, et al. *Chem. Commun.*, **2005**, **5**(34):4351~4353
- [16] Hirata N, Lagref J J, Palomares E J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**, **10**(3):595~602
- [17] Gholamkhass B, Koike K, Negishi N, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**(4):756~765
- [18] Galoppini E. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**(13~14):1283~1297
- [19] Altobello S, Bignozzi C A, Caramori S, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, **166**(1~3):91~98
- [20] Wang P, Klein C, Moser J E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(45):17553~17559
- [21] Nazeeruddin Md K, Zakeeruddin S M, Lagref J J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**(13~14):1317~1328
- [22] Schwarz O, van Loyen D, Jockusch S, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2000**, **132**(1~2):91~298
- [23] Hirata N, Lagref J J, Palomares E J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**, **10**(3):595~602
- [24] Onozawa-Komatsuzaki N, Kitao O, Yanagida M, et al. *New J. Chem.*, **2006**, **30**(5):689~697
- [25] Nazeeruddin M K, Wang Q, Cevey L, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(2):787~797
- [26] Lee C, Yum J H, Choi H, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**(7):2267~2273
- [27] Haque S A, Handa S, Peter K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**(35):5740~5744
- [28] Karthikeyan C S, Wietasch H, Thelakkat M. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**(8):1091~1095
- [29] Karthikeyan C S, Thelakkat M. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, **361**(3):635~655
- [30] Li X H, Gui J, Yang H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, **361**(9~10):2835~2840
- [31] Schwarz O, van Loyen D, Jockusch S, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, **132**(1~2):91~98
- [32] Zabri H, Gillaizeau I, Bignozzi C A, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(21):6655~6666
- [33] Murakami Iha N Y, Polo A S. in: *Proceedings of Rio 3 World Climate and Energy Event*, Rio de Janeiro, Brazil, **2003**, 85
- [34] Aranyos V, Grennberg H, Tingry S, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, **4**(2):97~114
- [35] Wang P, Klein C, Humphry-Baker R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(3):808~809

- [36]Nazeeruddin Md K, Bessho T, Ceveya Le, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2007**,**185**(2~3):331~337
- [37]Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Pechy P, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(25):5937~5946
- [38]Polo A S, Murakami Iha N Y. in: *Proceedings of Rio 3 World Climate and Energy Event*, Rio de Janeiro, Brazil, **2003**,91
- [39]Yanagida M, Singh L P, Sayama K, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**,2817~2822
- [40]Campbell W M, Burrell A K, Officer D L, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**(13~14):1363 ~1379
- [41]Kukrek A, Wang D, Hou Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(25):10131~10137
- [42]Zhang Z, Evans N, Zakeeruddin S M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(1):398~403
- [43]Chen C Y, Lu H C, Wu C G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**(1):29~36
- [44]Martineau D, Beley M, Gros P C, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(6):2272 ~2277
- [45]FAN Su-Hua(凡素华), YANG Wei-Chun(杨维春), WANG Ke-Zhi(王科志). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(6):690~696
- [46]Xie P H, Guo F Q. *Cur. Org. Chem.*, **2007**,**11**(14):1272~1286
- [47]XU Yong-Qian(徐勇前), XUN Shi-Guo(孙世国), PENG Xiao-Jun(彭孝军). *Chemistry(Huaxue Tongbao)*, **2006**,**69**(w58):1~7
- [48]Meyer G. *J. Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(20):6852~6864
- [49]Hoertz P G, Mallouk T E. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(20):6828 ~6840
- [50]Wang Q, Zakeeruddin S M, Cremer J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(15):5706~5713
- [51]Liang M, Xu W, Cai F, et al. *J. Phys. Chem. C.*, **2007**,**111**(11):4465~4472
- [52]Xu W, Peng B, Chen J, et al. *J. Phys. Chem. C.*, **2008**,**112**(3):874~880
- [53]Bonhôte P, Moser J E, Humphry-Baker R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**(6):1324~1336
- [54]Hagberg D P, Edvinsson T, Marinado T, et al. *Chem. Commun.*, **2006**, (21):2245~2247
- [55]van Dijken A, Bastiaansen J J A M, Kiggen N M M, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**,**126**(24):7718~7727
- [56]Grabowski Z R, Rotkiewicz K. *Chem. Rev.*, **2003**,**103**(10):3899~4032
- [57]Zhang Y, Wang L, Wada T, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**,**197**,1877~1888
- [58]Wagner J, Pielichowski J, Hinsch A, et al. *Synth. Met.*, **2004**,**146**(2):159~165
- [59]Xin H, Sun M, Wang K Z, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**,**388**(1~3):55~57
- [60]Liu F R, Wang K Z, Bai G Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**(5):1799~1806
- [61]Pérez León C, Kador L, Peng B, et al. *J. Phys. Chem., B* **2005**,**109**(12):5783~5789
- [62]Nazeeruddin M K, Wang Q, Cevey L, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(2):787~797
- [63]Kuang D, Ito S, Wenger B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(12):4146~4154