

2,6-位取代的 BODIPY 染料敏化剂的合成及其性能

周伟男^{1,2} 赵鸿斌^{*2} 蔡卓弟³ 廖俊旭^{*2,3} 彭 飞^{1,2} 严文杰² 阳年发^{*1}

(¹ 湘潭大学化学学院,湘潭 411105)

(² 东莞理工学院化学与环境工程学院,东莞 523808)

(³ 东莞市化工学会,东莞 523808)

摘要: 设计合成了 3 种新型基于氟化硼络合二吡咯甲川(BODIPY)衍生物的 D- π -A 型光敏染料 CB1~CB3,其结构为:BODIPY 核为桥联基团、*N*-苯基咪唑以不同位点连接 BODIPY 的 2-位作为电子给体单元、氰乙酸连接于 BODIPY 的 6-位作为电子受体单元。运用 ¹H, ¹³C NMR 以及 MALDI-TOF-MS 对所合成的染料 CB1~CB3 进行了结构表征和确证。对 3 种染料 CB1~CB3 进行了 UV-Vis 和荧光等光物理特性、电化学行为、光伏性能研究,并通过 DFT 理论计算深入研究了其分子的几何结构与性能之间的关系。3 种染料的吸收光谱主要位于 420~600 nm 波段,LUMO 能级在 3.7 eV 左右,HOMO 能级在 5.2 eV 左右。*N*-苯基咪唑 2-位与 BODIPY 相连的 CB2,因更平整的分子结构和更为适合的共轭长度,具有更为优良的光谱吸收和分子内电荷迁移性能,因而表现出良好的光伏性能:在 AM1.5(100 mW·cm⁻²)的光强下,CB2 敏化电池的开路电压(V_{oc})为 550 mV,电流密度(J_{sc})为 3.71 mA·cm⁻²,填充因子(FF)为 0.73,总光电转换效率(PCE)为 1.49%。

关键词: 染料敏化太阳能电池;有机染料;光伏性能;BODIPY

中图分类号: O626.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)01-0081-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.021

Synthesis and Properties of 2,6-Modified BODIPY Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells

ZHOU Wei-Nan^{1,2} ZHAO Hong-Bin^{*2} CAI Zhuo-Di³

LIAO Jun-Xu^{*2,3} PENG Fei^{1,2} YAN Wen-Jie² YANG Nian-Fa^{*1}

(¹College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

(²School of Chemistry and Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan, Guangdong 523808, China)

(³Chemical Industry and Engineering Society of Dongguan, Dongguan, Guangdong 523808, China)

Abstract: Three novel D- π -A type organic dye sensitizers based on BODIPY derivatives featured with BODIPY as π -conjugate bridge, *N*-phenylcarbazole linked BODIPY unit with different active positions as electron donor and cyanoacrylic acid as electron acceptor were designed and successfully synthesized. The structures of these synthetic dyes CB1~CB3 were characterized by ¹H, ¹³C NMR and MALDI-TOF-MS. The photophysical properties, electrochemical behaviors and photovoltaic performances of these dyes were measured and the relationships between the structure and property were further studied by density functional theory calculations. The absorption spectral of CB1~CB3 ranged from 420 nm to 600 nm. Their LUMO and HOMO levels were located on about 3.7 eV and 5.2 eV respectively. CB2 exhibited more excellent photovoltaic performance than CB1 and CB3 due to the more planar structure and more suitable conjugation length, which resulting in broad absorption and better

收稿日期:2015-07-20。收修改稿日期:2015-10-30。

国家自然科学基金(No.21342003),广东省自然科学基金(No.2014A030313630),广东省教育厅高层次人才培养项目(No.粤财教(2013)246号),广东省高校科技创新项目(No.cxzd1148),东莞市高等院校科研机构科技计划项目(No.2012108101005)资助。

*通信联系人。E-mail: zhaohbhanlf@163.com

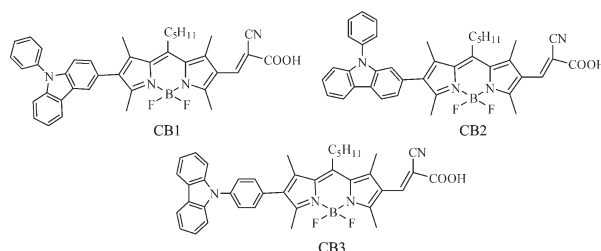
intramolecular electron transfer property. Under AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) irradiation, CB2 sensitized solar cell give 1.49% total photoelectric conversion efficiency with open circuit voltage (V_{oc}) 550 mV, short-circuit current density (J_{sc}) $3.71 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and fill factor (FF) 0.73.

Keywords: dye-sensitized solar cells; organic dyes; photovoltaic performance; BODIPY

自 1991 年瑞士的 Grätzel 小组^[1]首次采用联吡啶钌作为染料与纳米多孔 TiO_2 薄膜制备了染料敏化太阳能电池(DSSCs)以来,染料敏化纳米晶 TiO_2 太阳能电池就凭借低制备成本和较高的光电转换效率,成为近 20 年来太阳能光电转换领域的研究热点^[2-3]。光敏染料主要包含金属配合物和纯有机染料。目前,以多吡啶钌配合物为主的金属配合物因其良好稳定性和较高的能量转换效率,得到了广泛而深入的研究^[4-5]。但金属配合物的制备过程较复杂、成本较高、且要用到贵金属,因此,开发低成本、高性能的纯有机染料敏化剂逐渐受到科研工作者的重视^[6]。近年来,纯有机染料敏化剂因其原料成本低廉、结构设计灵活、易合成、易提纯等优点,已经成为当前 DSSCs 研究的热门方向^[7-12]。目前已报道的有机染料主要为电子给体-共轭 π 桥-电子受体(D- π -A)结构,该结构中 π 桥的引入有利于分子内的电子迁移(ICT)和激发态的电子分离^[13],已成为有机染料的首选结构。

氟硼络合二吡咯甲川(BODIPY)衍生物是一类良好的光敏染料^[14-16],具有良好的稳定性、可修饰性好、高的摩尔消光系数($1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)和较高的氧化电位,其应用于染料敏化太阳能电池已有文献报道^[17-22]。BODIPY 的光谱吸收相对较窄,然而其良好的可修饰性可以克服这一缺点,实现光谱吸收的红移和拓宽^[23-24],有利于提高电池的 J_{sc} 。目前基于 BODIPY 衍生物染料敏化太阳能电池材料的已经获得了较高的光电转换效率^[25],展现出了良好的应用前景。吡啶衍生物是另一类具有良好光电性质的化合物,其具有强的光谱吸收和光谱发射性能、很高的空穴传输能力以及较宽的带隙,在光电材料领域有广泛的应用^[26-27]。鉴于两类材料突出的光电性质,因此,将 BODIPY 与吡啶类化合物结合起来,应用于染料敏化太阳能电池引起了我们的研究兴趣。

本文以 BODIPY 为桥联结构,*N*-苯基吡啶不同取代位置连接 BODIPY 桥作为给体单元,氰乙酸为受体单元,设计合成 3 种新型 D- π -A 结构的 BODIPY 染料敏化剂 CB1~CB3(图式 1),并对其光物



图式 1 BODIPY 染料敏化剂 CB1~CB3 的结构
Scheme 1 Structures of BODIPY dye sensitizers (CB1~CB3)

理性质、电化学行为和光伏性能进行研究。考察该类分子结构-性能之间的关系,即 *N*-苯基吡啶 2-位、3-位及苯基 4-位连接方式对分子性能的影响规律;探索这种吡啶-BODIPY 共轭结构在光电材料领域中的应用前景,期望开发优良的光电材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

论文中所用到的试剂均为市售分析纯或化学纯试剂,二氯甲烷和 *N,N*-二甲基甲酰胺用氢化钙处理,四氢呋喃用钠丝回流。化合物 **1a**^[28]、**1b**^[29]、**1c**^[30] 和 **2**^[25] 参照文献合成,起始原料 2,4-二甲基吡咯购于成都贝斯特试剂有限公司,吡啶、四(三苯基膦)钼、二茂铁和哌啶购于国药试剂,2-溴吡啶购于濮阳惠成电子材料有限公司,其他所用试剂均购于阿拉丁试剂有限公司。

Bruker 600 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Bruker 400 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Bruker ultraflex- II 型飞行时间质谱仪(瑞士 Bruker 公司);GCMS-QP2010 气质联用仪(日本 Shimadzu 公司);UV3100 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司);CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);F-4500 荧光分光光度计(日本 Hitachi 公司);*J-V* 测试使用的记录仪为 Keithley 2602 Source meter,白光光源为 AM1.5G($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)太阳光模拟器,电池的有效面积为 0.196 cm^2 。

1.2 实验过程

1.2.1 电池的制作

1.2.1.1 光阳极制作

1.2.1.1.1 FTO 的清洗

首先将FTO玻璃划成10 cm×3.8 cm的大小,并在导电层背面做好标记。用清洗剂洗干净、自来水冲洗、吹干后,依次置于丙酮、乙醇和异丙醇中超声30 min,吹干备用。

1.2.1.1.2 TiCl₄ 的一次处理

将FTO玻璃两侧用胶带覆盖住各6 mm左右的宽度,然后置于40 mmol·L⁻¹的TiCl₄水溶液中,在70℃的温度下保温0.5 h,取出后先依次用蒸馏水和无水乙醇冲洗,然后放入马弗炉中以450℃的温度煅烧0.5 h。

1.2.1.1.3 TiO₂ 光吸收层的胶体制备和滚涂

在1 mL蒸馏水中加入5滴乙酰丙酮,混合均匀后分批加入到3 g直径为25 nm的TiO₂中,研磨均匀,研磨过程中加适量蒸馏水,这一过程持续25 min左右,然后加入5滴表面活性剂,仔细研磨均匀后再加入0.9 mL的醋酸氧化镁溶液,稍稍研磨均匀后装入安培瓶中,密封搅拌24 h。胶体搅拌好后,将FTO用胶带固定在台面上,FTO两侧被胶带覆盖的宽度在6 mm左右。在FTO上滴加适量胶体,迅速用玻璃棒滚涂均匀。待溶剂挥发后,将FTO置于马弗炉,以450℃的温度煅烧0.5 h。

1.2.1.1.4 TiO₂ 光散射层胶体制备和滚涂

首先将乙基纤维素的乙醇溶液预先搅拌均匀。称取0.5 g颗粒直径为200 nm的TiO₂粉末,倒入安培瓶中,再加入4.5 g溶解好的乙基纤维素溶液和0.1 mL醋酸氧化镁溶液,密封搅拌24 h。后续步骤与光吸收层的制作相同。

1.2.1.1.5 TiCl₄ 的二次处理

与一次处理相同。

1.2.1.2 DSSCs 器件制作

光敏剂为染料的乙醇溶液。电解质的配方:0.05 mol·L⁻¹ I₂、0.5 mol·L⁻¹ LiI、0.6 mol·L⁻¹ 1-甲基-3-己基咪唑碘、0.5 mol·L⁻¹ 4-叔丁基吡啶,溶剂采用3-甲氧基丙酮。将光阳极裁成1 cm×1.8 cm大小,100℃预热5 min后迅速泡入光敏剂溶液中,避光吸附12 h,取出后用乙醇冲洗,吹干,置于固定架上。光阳极上加入少量电解质后搭装铂电极,固定好后在模拟光源下进行测试。固定架底层用一块开孔面积为0.196 cm²的掩模板来确定电池的活性面积。

1.2.2 染料分子的合成

1.2.2.1 化合物 3a 的合成

向100 mL的三口瓶中依次加入化合物1a(172 mg,0.6 mmol),化合物2(236 mg,0.5 mmol),Pd(PPh₃)₄(40 mg,0.03 mmol),K₂CO₃(2 mol·L⁻¹,3 mL)和四氢呋喃(30 mL),抽真空,置换氩气,氩气保护下回流过夜。冷却至室温,加入100 mL水稀释,用二氯甲烷萃取,有机相饱和食盐水洗涤3次,再用无水MgSO₄干燥。旋转蒸发除去溶剂,粗产品经硅胶柱层析,得到248 mg深红色固体化合物3a,产率85%。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃):δ 10.14(s,1H),8.15(d,J=7.6 Hz,1H),7.97(s,1H),7.63(q,J=7.4 Hz,4H),7.49(dd,J=19.9,10.8 Hz,4H),7.35~7.29(m,1H),7.22(d,J=8.3 Hz,1H),3.23~3.08(m,2H),2.82(s,3H),2.79(s,3H),2.57(s,3H),2.44(s,3H),1.80~1.67(m,2H),1.56~1.50(m,2H),1.42(dd,J=14.1,7.1 Hz,2H),0.95(t,J=7.1 Hz,3H)。¹³C NMR(101 MHz,CDCl₃):δ 186.26,159.89,155.33,148.70,141.34,140.42,138.94,137.68,137.47,134.23,130.03,127.99,127.77,127.13,126.48,125.87,124.00,123.68,123.03,121.94,120.39,120.32,110.08,110.02,32.51,31.63,28.85,22.56,15.07,14.09,14.07,13.01,12.65。

1.2.2.2 化合物 3b 的合成

在100 mL的三口瓶中加入化合物1b和化合物2,用类似合成化合物3a的方法得到230 mg橙红色固体化合物3b,产率80%。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃):δ 10.13(s,1H),8.20(dd,J=12.9,7.9 Hz,2H),7.65~7.55(m,4H),7.51~7.42(m,3H),7.36~7.30(m,1H),7.22(s,1H),7.11(d,J=7.7 Hz,1H),3.17~3.07(m,2H),2.80(s,3H),2.77(s,3H),2.52(s,3H),2.39(s,3H),1.78~1.62(m,2H),1.53~1.46(m,2H),1.39(dd,J=13.8,6.8 Hz,2H),0.93(t,J=7.0 Hz,3H)。¹³C NMR(101 MHz,CDCl₃):δ 186.22,159.30,155.52,148.92,141.39,141.00,140.21,139.24,139.18,137.43,134.06,130.25,130.06,127.74,127.07,126.39,125.96,122.98,122.08,120.48,120.42,120.33,111.27,109.96,32.47,31.55,28.80,22.51,14.99,14.04,13.92,12.99,12.65。

1.2.2.3 化合物 3c 的合成

在100 mL的三口瓶中加入化合物1c和化合物2,用类似合成化合物3a的方法得到250 mg橙红色固体化合物3c,产率86%。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃):δ 10.15(s,1H),8.17(d,J=7.4 Hz,2H),7.70(d,J=7.2 Hz,2H),7.51(s,2H),7.46(d,J=6.5 Hz,4H),7.32(s,2H),3.17(t,2H),2.83(s,3H),2.81(s,3H),2.63(s,3H),2.50(s,3H),1.74(s,2H),1.54(d,J=4.6 Hz,2H),

1.43(d, $J=6.5$ Hz, 2H), 0.96(t, 3H)。 ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): δ 186.34, 158.42, 149.58, 140.67, 137.39, 131.73, 128.76, 127.08, 126.08, 125.86, 123.58, 120.48, 120.26, 119.64, 116.62, 109.78, 109.73, 32.53, 31.66, 28.92, 22.57, 15.09, 14.10, 14.01, 13.10, 12.79。

1.2.2.4 染料 CB1 的合成

向 100 mL 三口瓶中依次加入化合物 **3a** (180 mg, 0.3 mmol)、氰乙酸 (50 mg, 0.6 mmol)、乙腈 (20 mL)、氯仿 (20 mL) 和哌啶 (0.2 mL), 在氩气保护下, 80 $^\circ\text{C}$ 回流 24 h。冷却至室温, 反应液倒入 50 mL 二氯甲烷中稀释, 水洗 3 次 (3 $\times$ 50 mL), 有机相无水 MgSO_4 干燥。旋转蒸发除去溶剂, 粗产物经硅胶柱层析 ($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=10:1$), 得到 156 mg 暗红色固体粉末, 产率 80%。 ^1H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.30 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 8.23(s, 1H), 7.90(s, 1H), 7.68(dd, $J=20.7, 7.1$ Hz, 4H), 7.56(t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.45(t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.39(d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.34(d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.30(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 3.11(t, 2H), 2.48(s, 3H), 2.47(s, 3H), 2.42(s, 3H), 2.41(s, 3H), 1.64(dd, $J=14.8, 7.7$ Hz, 2H), 1.48 (dd, $J=14.6, 7.5$ Hz, 2H), 1.40~1.37(m, 2H), 0.90 (dd, $J=7.2, 3.4$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO): δ 163.65, 155.53, 150.83, 148.31, 141.58, 140.94, 140.69, 139.87, 139.12, 138.45, 137.62, 137.39, 137.19, 135.60, 132.20, 132.00, 130.99, 130.61, 129.12, 128.85, 128.28, 127.18, 126.07, 124.62, 123.50, 123.10, 122.79, 121.35, 120.70, 120.26, 119.32, 109.92, 109.45, 32.34, 30.46, 29.02, 22.31, 19.11, 15.37, 14.81, 14.01, 13.17。MALDI-TOF-MS, m/z : Calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}_2[\text{M}]^+$: 654.300, Found: 654.307。

1.2.2.5 染料 CB2 的合成

用类似于合成染料 CB1 的方法得到 140 mg 深红色固体粉末 CB2, 产率 75%。 ^1H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.34 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.89(s, 1H), 7.68~7.64(m, 4H), 7.53(d, $J=6.1$ Hz, 1H), 7.48~7.44(m, 1H), 7.40 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.34~7.30 (m, 1H), 7.21 (s, 2H), 3.05 (d, $J=0.8$ Hz, 2H), 2.46 (s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.40(s, 3H), 2.34(s, 3H), 1.70~1.66 (m, 2H), 1.47~1.43(m, 2H), 1.34(d, $J=6.7$ Hz, 2H), 0.87 (t, $J=6.7$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO): δ 163.55, 155.04, 151.24, 148.58, 141.01, 140.61, 139.11, 137.74, 137.10, 135.45, 132.17, 131.37, 131.00, 130.57, 128.20, 127.05, 126.04, 123.33, 122.88, 122.55, 121.14, 120.78, 119.02, 111.47, 110.15, 32.30, 31.37, 28.56, 22.25, 15.41,

14.71, 14.35, 13.86, 13.07。MALDI-TOF-MS, m/z : Calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}_2[\text{M}]^+$: 654.300, Found: 654.305。

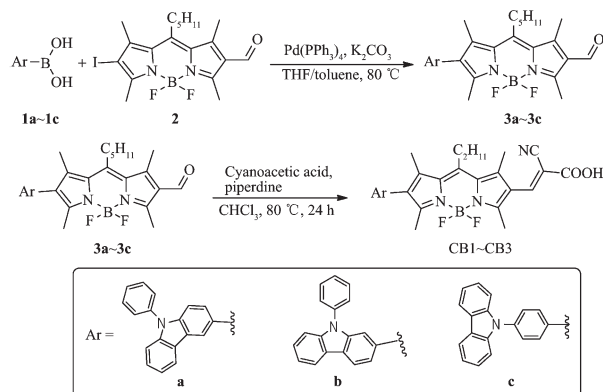
1.2.2.6 染料 CB3 的合成

用类似于合成染料 CB1 的方法得到 153 mg 红色固体粉末 CB3, 产率 78%。 ^1H NMR (600 MHz, DMSO): δ 8.21 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 8.12 (s, 1H), 7.67~7.69(d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.62(d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.47(d, $J=9.8$ Hz, 2H), 7.36(d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.19~7.24(t, $J=7.3$ Hz, 2H), 3.12(s, 2H), 2.47(s, 3H), 2.46(s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.41(s, 3H), 1.79(m, 2H), 1.65(m, 2H), 1.49(m, 2H), 0.90 (t, $J=7.0$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO): δ 174.83, 172.89, 140.75, 140.49, 137.63, 133.49, 132.47, 131.41, 131.32, 130.12, 126.81, 126.68, 126.48, 123.29, 123.07, 120.93, 120.32, 110.29, 110.23, 32.94, 31.75, 29.49, 22.56, 15.43, 14.49, 14.42, 13.64, 13.22。MALDI-TOF-MS, m/z : Calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{BF}_2\text{N}_4\text{O}_2[\text{M}]^+$: 654.300, Found: 654.318。

2 结果与讨论

2.1 染料的合成

染料 CB1~CB3 的合成路线如图式 2 所示。化合物 **1a~1c** 和 **2** 均按照文献方法进行制备。**1a~1c** 与 **2** 在碳酸钾和四(三苯基膦)钯的作用下, 通过经典的 Suzuki 偶联反应可以高效合成重要的中间体 **3a~3c**, 其收率均在 80% 以上。化合物 **3a~3c** 与 2-氰基乙酸在吡啶的作用下通过经典的 Knoevenagel 反应得到最终的染料 CB1~CB3。从原料到最终的染料, 总的反应收率在 60% 以上, 且分离纯化较为容易。染料 CB1~CB3 的结构通过 ^1H , ^{13}C NMR 以及 MALDI-TOF-MS 进行了确证。



图式 2 BODIPY 染料敏化剂 CB1~CB3 的合成路线
Scheme 2 Synthetic routes of BODIPY dye sensitizers (CB1~CB3)

2.2 染料的光物理性质

染料 CB1~CB3 在氯仿溶液 ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)如图 1 所示,其对应的光谱数据列于表 1。从图 1(上)中可以看到染料在 CB1~CB3 在 250~400 nm 和 420~600 nm 之间有 2 组吸收峰。其中,能量较高的一组是由 *N*-苯基吡唑单元的 $\pi-\pi^*$ 迁移引起的吸收峰;能量较低的一组则是由于电子给体单元与电子受体单元之间的分子内的电子迁移(ICT)所引起的迁移吸收。如图 1(a)所示 BODIPY 母核的最大吸收峰位于 498 nm(BDP core),而 CB1~CB3 在 BODIPY 的 2,6-位分别引入了 *N*-苯基吡唑单元和氰乙酸受体单元以后,吸收光谱产生了 30 nm 左右的红移,这说明分子的有效共轭长度增加,分子内的电子迁移增强。与 CB1 和 CB3 相比,CB2 的吸收光谱更宽,吸收强度更大,这说明了 *N*-苯基吡唑的 2-位与 BODIPY 母核相连较 3-位和苯环 4-位与 BODIPY 母核相连产生了更强的共轭效应,更有利于分子的光谱吸收和分子内电荷迁移。除此之外,3 种染料都展现出了良好的集光

性能,其在各自最大吸收峰处的摩尔消光系数分别高达 5.6×10^4 、 7.4×10^4 和 $5.4\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。CB2 比 CB1 和 CB3 的摩尔消光系数更高可能是其较为优良的结构特点引起的。以上结果表明,该类 BODIPY 染料分子具有良好的光子捕获能力,具备了作为染料敏化剂所必需的光谱条件。

通常来讲,当染料吸附到纳米晶 TiO_2 表面时,染料的去质子化效应和聚集效应会对其吸收光谱产生一定的影响。去质子化效应和 *H*-聚集一般会产生光谱吸收的蓝移,而 *J*-聚集则会产生光谱吸收的红移^[31]。如图 1(b)所示,染料 CB1~CB3 吸附于 TiO_2 膜上(3 μm)的最大吸收峰分别位于 505、524 和 497 nm。与其在溶液中的光谱吸收相比,分别出现了 24、5 和 29 nm 的蓝移,这说明染料 CB1~CB3 在纳米晶 TiO_2 表面发生去质子化效应和 *H*-聚集。相比于 CB1 和 CB3,CB2 的蓝移现象较为微弱,这预示着其较低程度的聚集和较高的光伏性能。

染料 CB1~CB3 在氯仿溶液 ($c=1\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中的荧光光谱如图 2 所示。3 种染料在不同极性溶剂中的发射光谱均未发生明显的变化,这说明其在溶液中的发射光谱不是由于溶剂效应和聚集效应引起的发光,而是染料 CB1~CB3 的本征迁移发光。采用 2 个最大吸收波长进行激发(例如 CB2,其激发波长分别为 298 和 529 nm),得到相同的荧光发射波谱,说明了激子从受体单元到给体单元之间的能量转移。这种现象表明 3 种染料中的给电子单元、桥联基团和吸电子单元所吸收的光子均可以有效的用于光电转换中。CB1~CB3 的荧光发射峰分别位于 573、565 和 570 nm。相较于 CB2,CB1 和 CB3 的

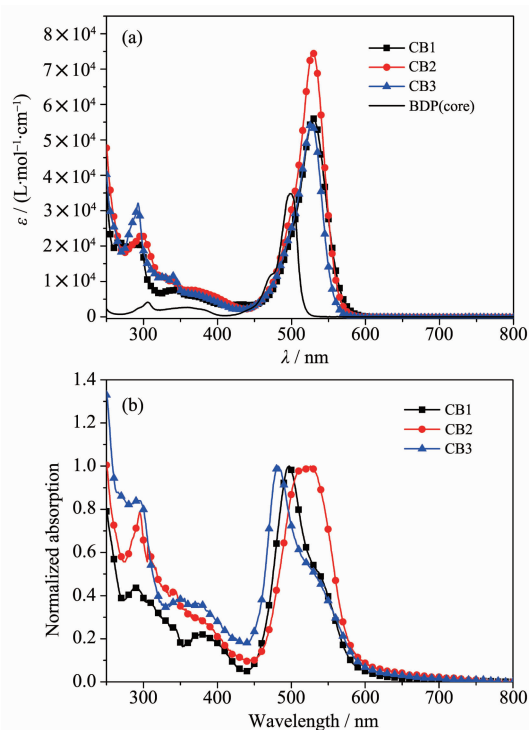


图 1 染料 CB1~CB3 在氯仿中(a)的紫外-可见光吸收光谱和吸附在 TiO_2 薄膜上(b)的归一化紫外-可见光吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of dyes CB1~CB3 in CHCl_3 (a) and normalized absorption spectra of dyes CB1~CB3 adsorbed on TiO_2 films (b)

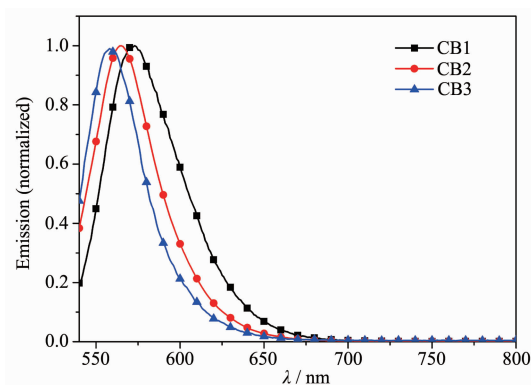


图 2 染料 CB1~CB3 在氯仿($c=1\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中的归一化荧光光谱图

Fig.2 Normalized fluorescence spectra of dyes CB1~CB3 in CHCl_3 ($c=1\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

发射光谱表现出 8~5 nm 的红移, 这说明 N-苯基吡唑单元不同的位置与 BODIPY 相连对其光物理性质有一定的影响。

2.3 染料的光电化学性质研究

为了研究 BODIPY 染料 CB1~CB3 激发态电子能否顺利注入到 TiO_2 的导带中, 我们用循环伏安法测量了 3 种染料在二氯甲烷溶液中的氧化/还原行为, 结果见图 3 和表 1。循环伏安曲线测试是利用三电极体系测定的, 其中工作电极是金电极, 对电极为铂丝电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 支持电解质为四丁基六氟磷酸铵 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的二氯甲烷溶液, 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 参比电极以二茂铁为内标进行标定, 其相对于标准氢电极电势为 0.63 V。染料的 HOMO 能级与 LUMO 能级之间的能隙 E_{00} 可以通过紫外吸收光谱阈值波长计算得到。半波氧化电位 (E_{ox}) 通过测试得到, 激发态还原电位 $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{00}$ 。结果表明染料分子的基态氧化电位 (E_{ox} vs NHE) 均比 I_3^-/I^- 电对的氧化/还原电位 (0.42 V vs

NHE) 更正, 即失去电子的氧化态染料分子能够有效被 I^- 还原; 染料分子的激发态还原电位均比二氧化钛的导带的能级 (-0.5 V vs NHE) 更负, 才能使激发态的电子有效注入到半导体的导带, 这样基于染料电池的电子循环得到了充分的利用, 因而这些 BODIPY 染料可以作为二氧化钛电极的敏化剂。

2.4 染料分子的理论计算

为了深入理解染料的结构和光电性能之间的关系, 我们利用量子化学密度泛函理论计算的方法对染料 CB1~CB3 的结构和电子云分布情况进行了模拟研究, 所有的染料分子的初始结构均由 GaussView5.0 构建, 采用 Gaussian09 程序, 选用的方法与基组分别为 B3LYP 和 6-31G(d,p)。CB1~3 优化的结构和 LUMO 与 HOMO 能级电子分布列于图 4 和图 5。从图 4 中所示的 CB1~3 的基态几何结构中可以看出: CB1 中吡唑平面与 BODIPY 平面之间的二面角为 46.8° , CB2 中吡唑平面与 BODIPY 平面之间的二面角为 43.6° , 而 CB3 中吡唑平面与 BODIPY 平面之间的二面角则为 57.1° , 三者中 CB2 的二面角最小, 说明 CB2 的整个分子更接近于共平面结构, 这有利于分子内的电子迁移 (ICT) 和增加分

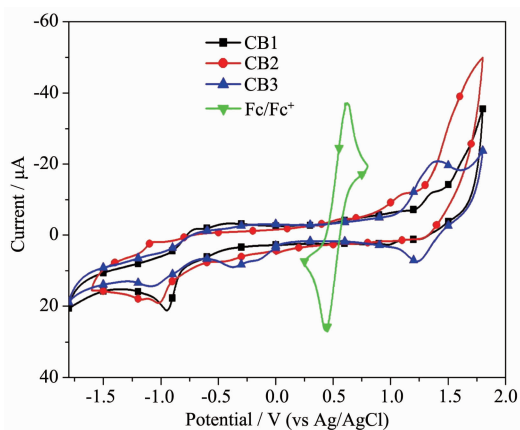


图 3 染料 CB1~CB3 在 CH_2Cl_2 溶液中的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms curves of dyes CB1~CB3 measured in CH_2Cl_2 solution

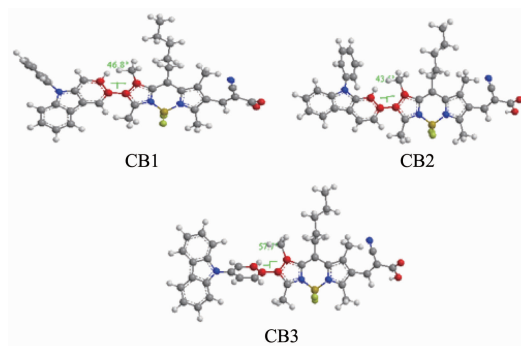


图 4 染料 CB1~CB3 的最优几何构型

Fig.4 Optimized structures of dyes CB1~CB3

表 1 染料 CB1~3 的光物理和电化学性能数据

Table 1 Photophysical and electrochemical properties data of dyes CB1~CB3

Dye	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}^a$ solution	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ solution	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ TiO_2 films	$E_{\text{ox}} / \text{V}^b$	E_{00} / eV^c	$E_{\text{ox}}^* / \text{V}^d$
CB1	529 (5.6×10^4)	573	505	1.29	2.03	-0.74
CB2	529 (7.4×10^4)	565	524	1.13	1.96	-0.83
CB3	528 (5.4×10^4)	570	497	1.35	2.05	-0.70

^a CHCl_3 solutions, $\epsilon / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ are given in parentheses; ^b Absorption maximum on TiO_2 was obtained through measuring the dyes adsorbed on $3 \mu\text{m}$ TiO_2 nanoparticle films in a CHCl_3 solution; ^c E_{ox} was measured in CH_2Cl_2 and calibrated with ferrocene as an external reference; ^d E_{00} was estimated from the absorption thresholds from absorption spectra of dyes adsorbed on the TiO_2 film; ^e Computed from the formula $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{00}$

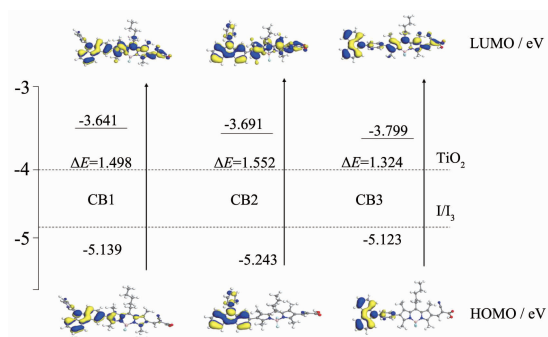


图 5 染料 CB1~CB3 的 HOMO 和 LUMO 量化计算能级

Fig.5 Calculated HOMO and LUMO levels for dyes CB1~CB3

子的有效共轭长度,从而产生吸收光谱的拓宽和红移,这与前文提及的 CB2 具有更为宽阔和强烈的光谱吸收特征吻合。这也进一步预示了 CB2 较为优异的光伏性能。

从优化的基态和激发态前线分子轨道图和电子分布图可以看出:染料 CB1~CB3 的 LUMO-HOMO 能级结构分别为 3.641/5.139 eV, 3.691/5.243 eV 和 3.799/5.123 eV。基态时电子云主要分布于作为供电基团的 *N*-苯基咪唑上;激发态时电子云大部分布居于与其相连的 π 桥和受体基团上。这说明光激发的电子能有效的从给电子单元分离到电子受体单元,这对激发态的电子有效的注入 TiO_2 的导带至关重要。然而,我们也可以清楚的看到,在 LUMO 能级时,给电子基团上也有少量电子云分布,这主要由分子的几何结构引起的。因为如图 4 所示,给体单元与受体单元之间较大的二面角抑制了分子内电荷迁移,使得光电子的分离不完全。相对于 CB1 和 CB3, CB2 在 LUMO 能级时,电子受体单元的电子云密度更大,这也预示着 CB2 较好的电荷分离性能。从图 5 所显示的染料的 LUMO 能级数据可以看出,所有染料的 LUMO 能级都高于 TiO_2 的导带能级,说明所有激发态的染料分子都能够有效地将电子注入到 TiO_2 导带中;其 HOMO 能级均低于 I^-/I_3^- 的氧化/还原能级,说明所有处于氧化态的染料分子能够及时的在电解液中被还原至基态,从而进行循

环再生利用。这些分子能级和电子分布数据表明设计合成的所有染料从理论上均符合染料敏化太阳能电池纯有机染料敏化剂要求。

2.5 染料分子的光伏性能

在 AM1.5($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)的模拟太阳光下,基于 CB1~CB3 敏化的太阳能电池的电流-电压(J - V)曲线如图 6 所示,相应的短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)、光电转换效率(PCE)等电池参数列于表 2。CB3 敏化的太阳能电池器件的能量转换效率为 0.65%,其 J_{sc} 为 $1.68 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 530 mV, FF 值为 0.73。CB1 的 V_{oc} 值与 CB3 一样,但是相比 CB3, CB1 的 J_{sc} 值有明显的提高,达到 $2.61 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF 值也略有提高,为 0.76。使得 CB1 的电池参数较高的原因可能是 *N*-苯基咪唑的 3-位与 BODIPY 单元相连,给电子中心更靠近受体单元,因而更有利于光电子的分子内迁移;同时,由于在 CB1 中, *N*-苯基咪唑给电子单元与桥联基团 BODIPY 单元之间的二面角更小,有利于共轭 π 电子的离域。而给电子中心更靠近桥联基团且两者的二面角更小的 CB2 则展现了更好的光谱吸收性能和光伏性能。基于 CB2 的太阳能电池的 J_{sc} 达到 $3.71 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 550 mV, 填充因子 FF 为 0.73, 总光电转换效率为 1.49%。这充分说明,染料的电子给体和受体之间的距离和分子内电子传输、分离对其光伏性能有较大

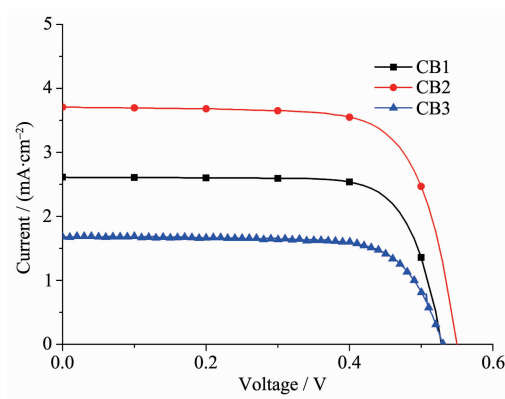
图 6 染料 CB1~CB3 的电流-电压(J - V)曲线Fig.6 Current-potential (J - V) curve for dyes CB1~CB3

表 2 染料 CB1~CB3 敏化 DSSCs 的性能参数

Table 2 Parameters of DSSCs based on CB1~CB3

Dye	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / mV	FF	PCE / %
CB1	2.61	530	0.76	1.05
CB2	3.71	550	0.73	1.49
CB3	1.68	530	0.73	0.65

的影响。相比于 CB1 和 CB3, 基于 CB2 的 DSSC 拥有更高的 V_{oc} 值, 可能是由于 CB2 吸附的 TiO_2 半导体具有较高的导带能级, 这与理论计算的结果一致。

3 结 论

本文合成了 3 种基于 *N*-苯基咔唑和 BODIPY 的 D- π -A 型光敏染料(CB1~CB3)。光物理、电化学性质和光伏性能研究及理论计算结果显示: 3 种染料具有宽的光谱响应范围和高摩尔消光系数, 有较为适合的能级结构, 满足染料光敏剂的要求。结构-性能关系结果表明: *N*-苯基咔唑的咔唑环与 BODIPY 桥相连的分子 (CB1, CB2) 表现出更优良的光电性质; 且咔唑环上 2-位取代的分子 (CB2) 比 3-位取代的分子 (CB3) 具有更优良的光谱吸收、能级结构及光伏性能。基于 CB2 的染料敏化太阳能电池的总光电转换效率达到 1.49%, 但是光电流仍然较低。因此, 提升 BODIPY 类染料敏化电池的光电流仍是今后研究的重点。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**, **353**:737-739
- [2] Ahmad S, Guillen E, Kavan L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**:3439-3466
- [3] Yousuke O, Yutaka H. *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, **18**:2903-2934
- [4] Han L Y, Islam A, Chen H, et al. *Energy. Environ. Sci.*, **2012**, **5**:6057-6060
- [5] Numata Y, Singh S P, Islam A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**:1817-1823
- [6] Mishra M, Fischer M, Buerle P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**:2474-2499
- [7] Mao J Y, He N N, Ning Z J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, **51**:9873-9876
- [8] Yang J B, Ganesan P, Teuscher J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**:5722-5730
- [9] Wang Z S, Cui Y, Dan-oh Y. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:7224-7230
- [10] Chen Y S, Li C, Zeng Z H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**:1654-1661
- [11] Li C, Yum J, Moon S, et al. *ChemSusChem*, **2008**, **1**:615-618
- [12] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. *Science*, **2011**, **334**:629-634
- [13] Wang S B, Guo J C, He L, et al. *Synth. Met.*, **2013**, **168**:1-8
- [14] Jian B W, Xia Q F, Xu P, et al. *Chem. Asian J.*, **2012**, **7**:696-700
- [15] Zhang S, Wang Y, Cui K, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**:1138-1141
- [16] Liang M, Xu W, Cai F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:4465-4472
- [17] Loudet A, Burgess K. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**:4891-4932
- [18] Ziessel R, Ulrich G, Harriman A. *New J. Chem.*, **2007**, **31**:496-501
- [19] Lefebvre J F, Sun X Z, Calladine J A, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**:5258-5260
- [20] Kolemen S, Bozdemir O A, Cakmak Y, et al. *Chem. Sci.*, **2011**, **2**:949-954
- [21] Warnan J, Buchet F, Pellegrin Y, et al. *Org. Lett.*, **2011**, **13**:3944-3947
- [22] Mao M, Zhang X L, Cao L, et al. *Dyes Pigm.*, **2015**, **117**:28-36
- [23] Bura T, Leclerc N, Fall S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:17404-17407
- [24] Zhao H B, Wang B Y, Liao J X, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2013**, **54**:6019-6022
- [25] Mao M, Zhang X L, Fang X Q, et al. *Org. Electron.*, **2014**, **15**:2079-2090
- [26] Koumura N, Hara K. *Heterocycles*, **2013**, **87**:275-301
- [27] Venkateswararao A, Thomas K R Justin, Lee C P, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**:2528-2539
- [28] Ho C L, Wong W Y, Yao B, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, **694**:2735-2749
- [29] Li J Y, Wang R J, Yang R X, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, **26**:4171-4179
- [30] Wang K Y, Chen C, Liu J F, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, **10**:6693-6704
- [31] Shen P, Liu X P, Jiang S H, et al. *Org. Electron.*, **2011**, **12**:1992-2002