

一种天线分子与卟啉染料自组装在染料敏化太阳能电池中的应用

贾海浪* 李珊珊 龚炳泉 顾 磊 关明云
(江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001)

摘要: 以卟啉分子 H2-*p*TCPP 作为基础染料, 通过配位自组装的方法将天线分子 S3 修饰到染料结构中。结果表明经天线分子修饰后染料敏化太阳能电池器件的整体性能得到了极大的改善。天线效应有效地提高了器件的光子捕获能力, 光电流得到了显著的提高, 并且电荷复合行为也得到了明显的抑制。基于 H2-*p*TCPP 的电池器件显示了 1.18% 的转换效率, 而经过天线分子修饰后的 Mn-*p*TCPP+S3 显示了 2.64% 的转换效率, 性能提高了 1.2 倍。

关键词: 染料敏化太阳能电池; 天线效应; 卟啉; 自组装; 电荷复合

中图分类号: O611.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)01-0123-09

DOI: 10.11862/CJIC.2020.014

Application of Self-Assembly of an Antenna Molecule with Porphyrin Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells

JIA Hai-Lang* LI Shan-Shan GONG Bing-Quan GU Lei GUAN Ming-Yun

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: Using the porphyrin molecule H2-*p*TCPP as a basic dye, we modified antenna molecule S3 into dye structure by coordination self-assembly method. The results show that the overall performance of the device has been greatly improved after the modification of antenna molecule. The antenna effect effectively improves the light-harvesting ability and the photocurrent of the device, in addition, the charge recombination is obviously reduced. The device based on H2-*p*TCPP showed a PCE of 1.18%, and the device based on Mn-*p*TCPP+S3 showed a PCE of 2.64%. So, the overall performance of the device is increased by 1.2 times.

Keywords: dye-sensitized solar cells; antenna effect; porphyrin; self-assembly; charge recombination

0 引 言

自 1991 年 Michael Grätzel 教授报道染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)以来, 许多研究人员都投入到了相关研究之中。经过近 30 年的发展, DSSCs 的研究取得了一系列的重大突破, 目前实验室认证效率已经达到了 13%^[1-3]。这种太阳能电池具有很多的优点, 比如价格低廉、原材料来源广泛、制作工艺简单、色彩可调、转换效率较高等。它的工作原理与叶绿素的光合作用原理相同, 可以说

是一种仿生物电池。其染料分子吸收光子发生能级跃迁, 激发态生成自由电子和空穴, 自由电子通过光阳极流出而在外电路产生电流^[4]。

染料敏化太阳能电池是一种三明治的夹心结构, 主要由光阳极、敏化剂、电解质和对电极 4 个部分构成。其中敏化剂起到至关重要的作用, 是整个 DSSCs 系统的核心部分, 它在电池器件中起到吸收太阳光并引发最初的电子转移的重要作用, 每一种染料的革新都会使得电池的能量转换效率取得新的突破。目前来说, 发展比较成熟的染料主要包括多吡

收稿日期: 2019-07-06。收修改稿日期: 2019-10-10。

国家自然科学基金(No.21701060), 常州科技计划(CJ20190079)和江苏省教育厅项目(No.17KJB150015, 18KJA150003)资助。

*通信联系人。E-mail: jiahailang85@126.com

吡啶类染料、金属卟啉类染料和纯有机染料 3 类^[5-9]。吡啶类染料具有吸收光谱宽、电子激发态寿命长、稳定性好和可修饰的结构等许多优点,像 N3、N719、C106 等染料的转换效率均超过 10%^[10-11]。金属卟啉类染料具有优良的光、热和化学稳定性等优点。2011 年 Grätzel 小组报道了 YD2-O-C8,其器件的转换效率高达 12.3%。其后,许多课题组对此结构进行了进一步的改进,众多性能优异的金属卟啉类染料也相继被开发出来,比如 Diau 小组设计的染料 LD 系列卟啉染料,华东理工大学解永树研究小组开发的 XW 系列卟啉染料等,其中许多染料的转换效率都超过了 10%^[12-16]。纯有机染料近年来也得到了迅速的发展,吸引了越来越多研究者的关注。这类染料种类繁多,包括三苯胺类、咪唑类、吡啶类、吩噻嗪类、四氢喹啉类、*N,N*-二烷基胺类、菁类等。王鹏等合成了一系列茚类敏化剂,C275 和 C281 的器件转换效率分别达到了 12.5%和 13.0%^[17-20]。日本艾迪科公司的 Kakiage 等合成的咪唑类染料 ADEKA-1,与三苯胺类染料 LEG4 进行共敏化作用后器件转换效

率达到了 14.3%,这也是目前所知的最高的 DSSCs 的转换效率^[21]。

尽管染料敏化剂已经取得了很大的进展,然而光谱响应不足的问题依然没有得到很好的解决。许多染料在可见光范围内没有较强的光谱响应能力,并且在长波区的吸收也较弱,这些都极大地限制了电池转换效率的进一步提升。此外,光阳极表面有限的吸附位点始终是限制 DSSCs 发展的一个重要瓶颈,单层染料在光谱响应上总会存在一定的缺陷,因此开发新型敏化剂具有较大的科学意义。近年来,通过天线分子对基础染料进行修饰,以配位自组装的策略达到构建多层染料的方法受到了一定的关注。这种方法对于拓宽器件的吸收范围和提高光谱响应能力有很好的效果,另外也能达到减少电荷复合行为的目的^[22-26]。我们以卟啉分子 H2-*p*-TCPP 作为基础染料(图 1)^[27],通过配位自组装的方法将天线分子 S3 修饰到染料结构之中,这种方法有效地提高了器件的光谱响应能力,并且因为天线分子的引入使得电荷复合行为也得到了一定程度的改善。

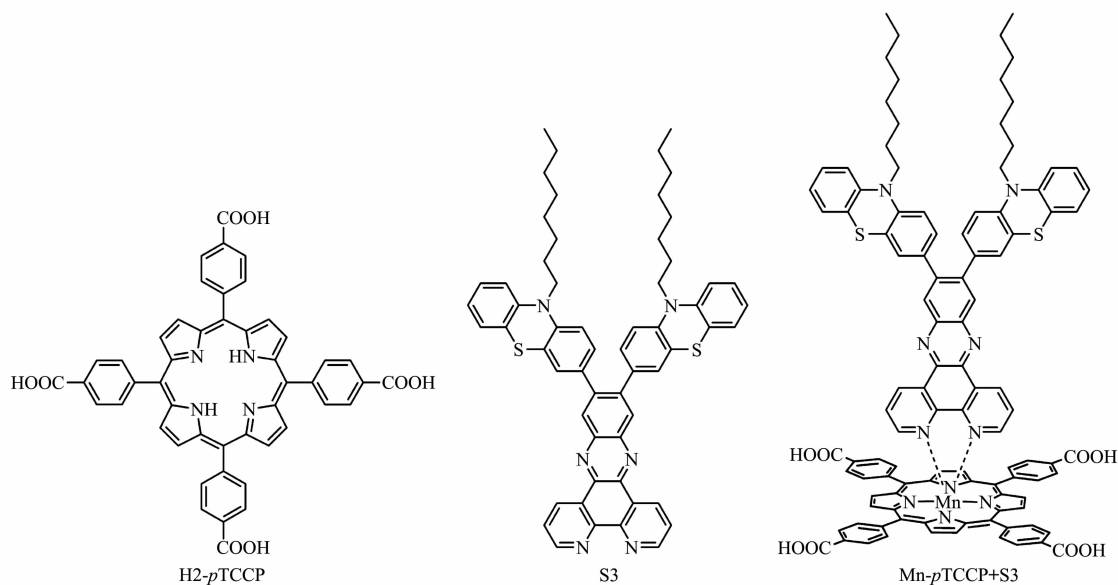


图 1 H2-*p*-TCPP, S3 和 Mn-*p*-TCPP+S3 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of H2-*p*-TCPP, S3 and Mn-*p*-TCPP+S3

1 实验部分

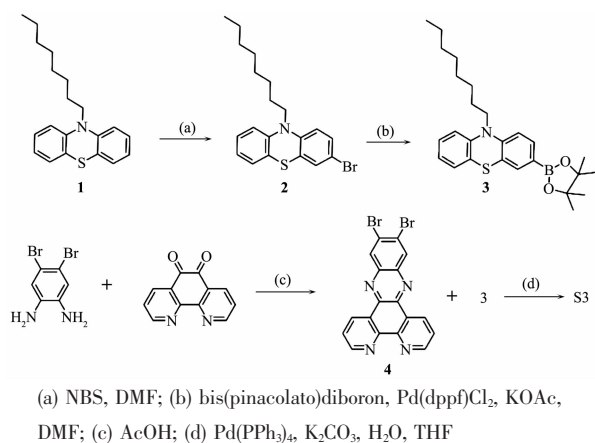
1.1 仪器和试剂

Bruker DRX 型核磁共振波谱仪;Shimadzu UV-3600 紫外-可见分光光度计;Vector22 红外光谱仪;Chenhua CHI760E 电化学工作站;太阳能电池效率

测试系统;光阳极表面形貌采用场发射扫描电镜(FEI Quanta 400 FEG,工作电压 20 kV)进行表征并以配套的能量分布 X 射线光谱仪(EDS)进行半定量分析。H2-*p*-TCPP 购自上海腾骞生物科技有限公司,无水 MnCl_2 购自 Sigma-Aldrich,DMF、THF 等溶剂使用前均进行重蒸。

1.2 天线分子 S3 的合成

天线分子 S3 的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of S3

1.2.1 化合物 2 的合成

将化合物 1^[28](5 g, 16.05 mmol)加入到 DMF(100 mL)中, 室温搅拌下缓慢滴加 NBS (2.86 g, 16.05 mmol, 溶解于 20 mL DMF 中), 30 min 后停止反应并加入冰水淬灭反应。用二氯甲烷萃取(2×50 mL), 合并有机相并用无水 Na₂SO₄ 干燥, 然后过滤, 旋蒸除去溶剂, 剩余物用柱层析(石油醚/乙酸乙酯, 20:1, V/V)进行纯化得到 4.81 g 化合物 2, 收率为 77%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 7.25~7.29 (m, 2H), 7.13~7.20 (m, 2H), 6.95 (t, J =7.5 Hz, 1H), 6.87 (d, J =8.0 Hz, 1H), 6.89~6.72 (m, 1H), 3.82 (t, J =6.5 Hz, 2H), 1.75~1.83 (m, 2H), 1.41~1.47 (m, 2H), 1.29~1.33 (m, 8H), 0.91 (t, J =6.5 Hz, 3H)。

1.2.2 化合物 3 的合成

将化合物 2 (3 g, 7.68 mmol)、联硼酸频那醇酯(2.93 g, 11.53 mmol)、乙酸钾(2.26 g, 23.05 mmol)加入到 DMF (40 mL) 中, 氮气保护下加入催化剂 Pd(dppf)Cl₂(0.25 g), 反应液加热到 80 °C 反应 12 h, 之后停止反应冷却到室温。接着向反应液中加入水, 用二氯甲烷(3×50 mL)萃取, 合并有机相并用无水 Na₂SO₄ 干燥, 然后过滤, 旋蒸除去溶剂, 剩余物用柱层析(石油醚/乙酸乙酯, 10:1, V/V)进行纯化得到 2.78 g 化合物 3, 收率为 83%。¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.62~7.65 (m, 2H), 7.14~7.18 (m, 2H), 6.94 (t, J =7.5 Hz, 1H), 6.87 (d, J =8.0 Hz, 2H), 3.88 (t, J =7.0 Hz, 2H), 1.80~1.86 (m, 2H), 1.43~1.47 (m, 2H), 1.24~1.37 (m, 20H), 0.93 (t, J =6.5 Hz, 3H)。

1.2.3 化合物 4 的合成

氮气保护下, 将 4,5-二溴邻苯二胺 (1 g, 3.76

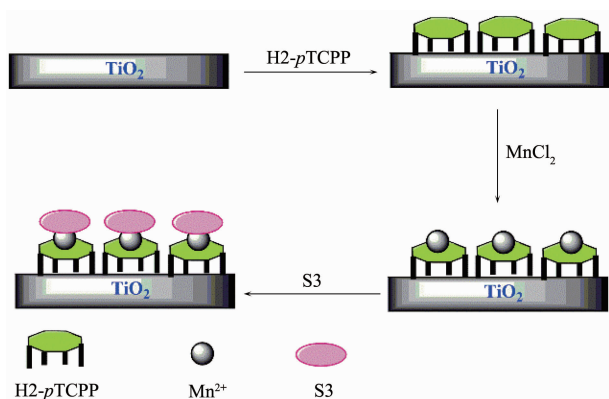
mmol)和 1,10-菲咯啉-5,6-二酮(0.79 g, 3.76 mmol)加入到冰醋酸(30 mL)中, 然后反应液加热到 120 °C 回流过夜, 之后冷却到室温, 加入大量冰水并有沉淀析出, 过滤后用水和乙醇洗涤滤饼, 干燥后得到 1.38 g 化合物 4, 收率为 84%。元素分析按 C₁₈H₈Br₂N₄ 计算值(%): C, 49.12; H, 1.83; N, 12.73。实测值(%): C, 49.41; H, 2.22; N, 12.47。质谱(ESI) m/e : [M]⁺(C₁₈H₈Br₂N₄)理论值, 440.10; 实测值, 440.25。

1.2.4 S3 的合成

将化合物 4(0.5 g, 1.14 mmol)、化合物 3(1.49 g, 3.41 mmol)、碳酸钾(0.63 g, 4.54 mmol)加入到 THF (30 mL)和水(5 mL)中, 氮气保护下加入催化剂 Pd(PPh₃)₄(50 mg), 反应液加热到 90 °C 反应 12 h, 之后停止反应冷却到室温。然后旋蒸除去溶剂, 剩余物用柱层析(二氯甲烷/石油醚, 6:1, V/V)进行纯化得到 0.73 g 红色产物 S3, 收率为 72%。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ 9.56(d, J =8.0 Hz, 2H), 9.28~9.29(m, 2H), 8.25(s, 2H), 7.78~7.81(m, 2H), 7.30~7.31(m, 2H), 7.11~7.19(m, 4H), 6.92~6.94(m, 4H), 6.85(d, J =8.0 Hz, 2H), 6.71(d, J =8.0 Hz, 2H), 3.81(t, J =6.8 Hz, 4H), 1.77~1.84 (m, 4H), 1.40~1.43(m, 4H), 1.25~1.28(m, 16H), 0.87(t, J =6.8 Hz, 6H)。

1.3 电池组装

在使用 FTO 导电玻璃前先用清洁剂洗净其表面, 然后再用去离子水和无水乙醇洗涤, 干燥备用。接着将其放入 40 mmol·L⁻¹ TiCl₄ 的水溶液在 70 °C 下浸泡 30 min, 依次用去离子水和乙醇洗涤并干燥。通过丝网印刷技术在导电玻璃表面印刷约 12 μ m 厚度的 TiO₂ 薄膜(P25), 再依次进行程序升温烧结活化, 具体活化温度为: 80 °C, 15 min; 135 °C, 10 min; 325 °C, 30 min; 375 °C, 5 min; 450 °C, 15 min; 500 °C, 15 min。之后再将其放入 40 mmol·L⁻¹ TiCl₄ 的水溶液中 70 °C 下浸泡 30 min, 依次用去离子水和乙醇洗涤并干燥, 500 °C 烧结 30 min 备用。配位自组装的程序如图 2 所示。将制备好的光阳极放入 0.3 mmol·L⁻¹ 的 H₂-p-TCPP 溶液中(DMF)浸泡 8 h, 取出后用无水乙醇洗涤, 接着放入 2 mmol·L⁻¹ 的无水 MnCl₂(MeOH)溶液中浸泡 2 h, 取出后用无水乙醇洗涤, 再接着放入 0.3 mmol·L⁻¹ 的天线分子 S3 溶液中(THF/EtOH, 1:1, V/V)浸泡 8 h, 取出后用无水乙醇洗涤干燥。将制备好的光阳极和铂对电极用 60 μ m 的沙林膜在 110 °C 下进行热封, 之后通过抽真空的方法灌装碘基电解液。电解液的组成为: 0.6 mol·L⁻¹ 1-

图 2 基于 H2-*p*TCPP 的光阳极自组装示意图Fig.2 Schematic diagram of photodiode self-assembly based on H2-*p*TCPP

丁基-3-甲基咪唑碘盐(BMI), 50 mmol·L⁻¹ I₂, 50 mmol·L⁻¹ LiI, 0.5 mol·L⁻¹ 叔丁基吡啶, 0.1 mol·L⁻¹ 硫氰酸胍, 溶剂为乙腈。

1.4 电池测试

使用氙气灯(Oriel)作为光源在器件表面提供 50~130 mW·cm⁻² 的照射强度。采用 Keithley 2400 电化学工作站分别记录在 50、60、80、100、120 和 130 mW·cm⁻² 光照强度下的电流电压曲线。器件的 IPCE 值使用 300 W 的氙气灯光源(Oriel 6285)测定。

2 结果与讨论

2.1 光阳极的光谱响应与表面形貌

首先测试了基础染料 H2-*p*TCPP 和天线分子 S3 在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱。如图 3a 所示, 可以看出基础卟啉染料 H2-*p*TCPP 在溶液中显示出了标准的卟啉特征吸收峰, 在 400~450 nm

(Soret 带)和 500~700 nm(Q 带)均有特征吸收。该卟啉染料在 419 nm 处展现出了很高的摩尔消光系数, 达到了 $1.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而在 500~700 nm 的长波区域显示出了 4 组特征吸收峰, 其最大吸收波长达到了 645 nm。对于有机天线分子 S3 来说, 其吸收光谱范围明显变窄, 光谱响应范围仅达到 570 nm, 但是其在 458 nm 处显示了良好的光谱吸收能力, 此处的摩尔消光系数达到了 $1.49 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这部分的吸收应该是由分子内的电荷转移(ICT)引起的。此外, 我们还能发现一个有意思的现象, 卟啉染料在 440~500 nm 这个区域内有明显的吸收缺陷, 这对于器件的光子捕获能力是十分不利的, 而有机天线分子 S3 可以很好地弥补卟啉染料在这一区域的吸收缺陷问题。

为了观察经过配位自组装之后, 天线分子是否改善了光谱响应能力, 进一步测试了固体紫外可见吸收光谱。我们首先测试了卟啉染料吸附在 TiO₂ 表面后的紫外可见吸收光谱(图 3b)。对于 H2-*p*TCPP 来说, 其敏化在 TiO₂ 表面之后的吸收光谱基本没有发生太大的变化, 和在溶液中的吸收光谱基本一样。染料的最大吸收峰依然在 419 nm 处, 长波区的最大吸收波长在 646 nm 处, 并没有发生明显的红移或者蓝移现象, 说明此染料没有聚集的情况发生。而染料与天线分子 S3 通过金属锰进行配位自组装后的吸收光谱发生了巨大的变化。从图中可以观察到, S3 的引入使得染料整体的光谱响应能力有了明显的改善, 整体的吸收光谱变强并且有略微的红移, 特别是在 440~600 nm 这一区域, 光子捕获能力明显提高, 这十分有利于提高器件的光响应电流, 因此天

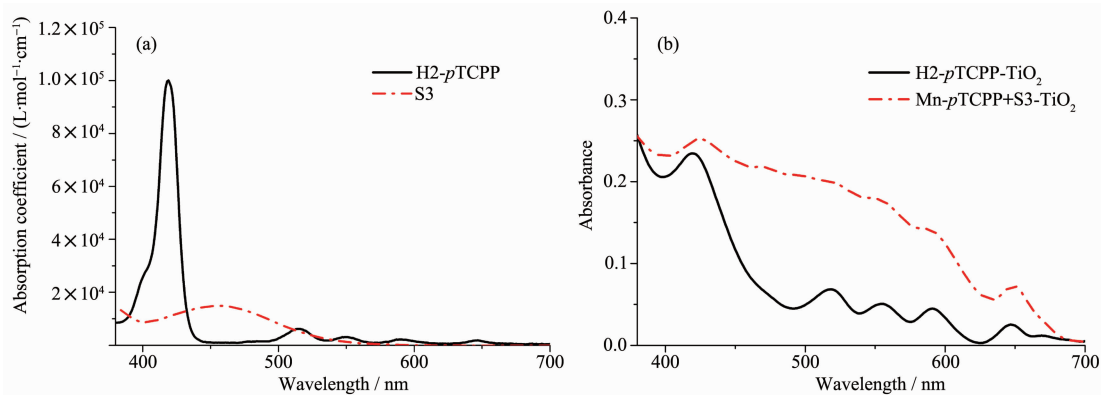


图 3 (a) H2-*p*TCPP 和天线分子 S3 在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱; (b) H2-*p*TCPP 吸附于 TiO₂ 表面和 Mn-*p*TCPP 与 S3 配位自组装后吸附于 TiO₂ 表面的紫外-可见吸收光谱

Fig.3 (a) UV-Vis absorption spectra of H2-*p*TCPP and S3 in DMF; (b) UV-Vis absorption spectra of H2-*p*TCPP and Mn-*p*TCPP+S3 anchored on TiO₂ surface

线效应在此起到了非常好的作用。

此外,用 SEM 来观察自组装前后的光阳极表面形貌变化,为了进一步验证卟啉分子 H2-*p*TCPP 是否通过金属锰与天线分子 S3 成功进行自组装,我们还以能量分布 X 射线光谱仪(EDS)进行了半定量分析。图 4a~c 是卟啉分子键合在 TiO₂ 表面后用锰处理得到的 Mn-*p*TCPP 表面形貌,图 4d~f 是与天线分

子 S3 自组装之后得到的 Mn-*p*TCPP+S3 表面形貌。从图中可以发现自组装前后光阳极表面都呈现出均匀分布的纳米光阳极粒子,并且没有明显的团聚现象。自组装之后,图 4g 的 EDS 结果显示有 S 元素信号出现,并且 Mn-*p*TCPP 与 S3 的物质的量之比约为 1:1,因为 S 与 Mn 的物质的量之比约为 2:1,这也在一定程度上印证了自组装策略是成功的。

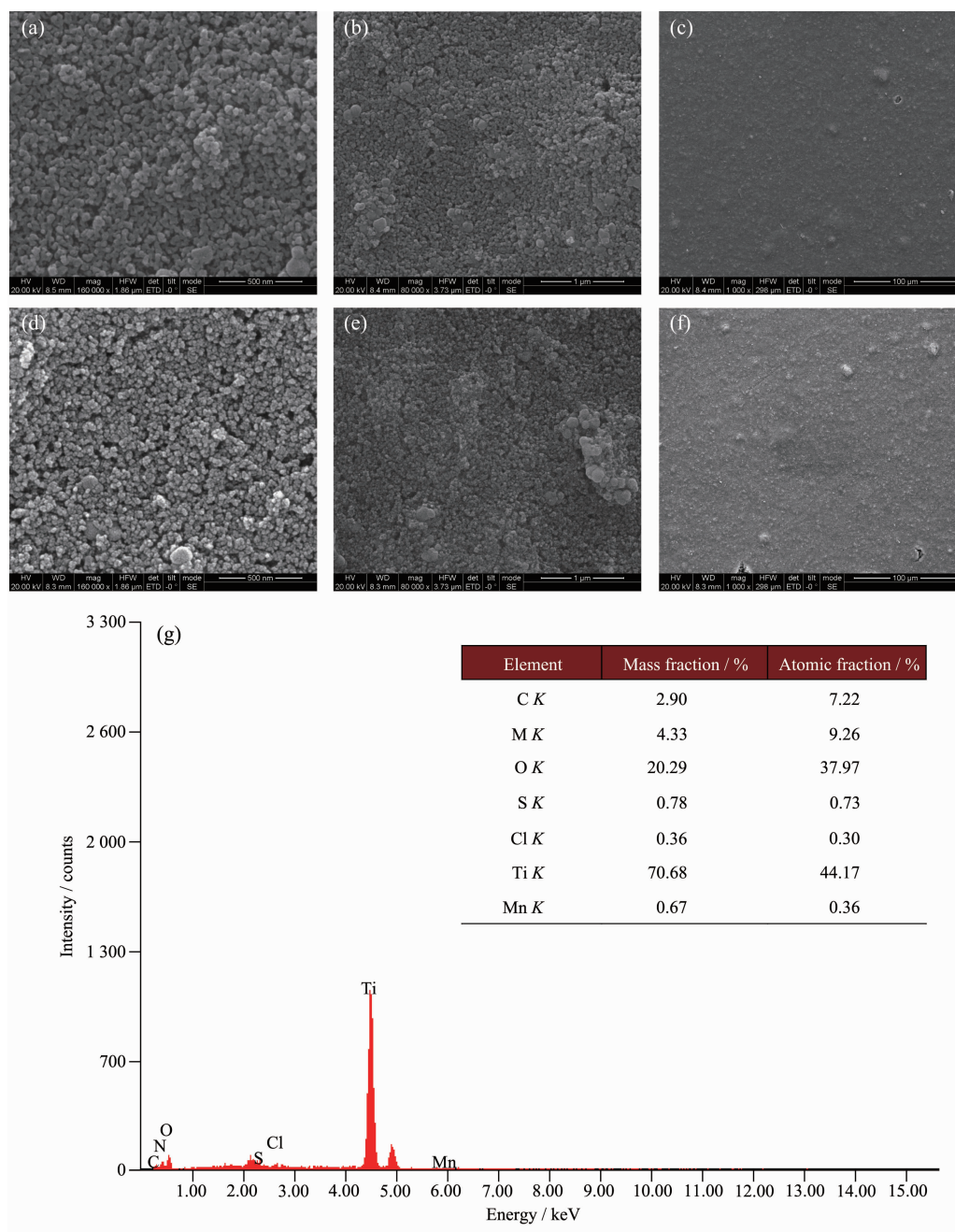


图 4 (a~c) Mn-*p*TCPP 在 TiO₂ 表面的 SEM 照片; (d~f) Mn-*p*TCPP+S3 在 TiO₂ 表面的 SEM 照片; (g) Mn-*p*TCPP+S3 在 TiO₂ 表面的 EDS 谱

Fig.4 (a~c) SEM images of Mn-*p*TCPP on TiO₂; (d~f) SEM images of Mn-*p*TCPP+S3 on TiO₂; (g) EDS spectrum of Mn-*p*TCPP+S3 on TiO₂

2.2 红外光谱

通过红外光谱测试研究了 H2-*p*TCPP 的锚固模式。这种卟啉染料含有 4 个羧基锚固基团,只有当这 4 个羧基都充当了锚固基团的角色,该染料才能更好地通过金属离子与天线分子进行配位自组装。我们分别测定了 H2-*p*TCPP 染料粉末状态和吸附于 TiO₂ 薄膜后的染料的傅里叶变换红外光谱(FTIR)。如图 5 所示,染料粉末的红外振动峰的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 伸缩振动频率为 1 708 cm⁻¹,此处较强的振动峰归属于样品结构上的羰基。吸附于 TiO₂ 薄膜后,染料的红外光谱中原来 1 708 cm⁻¹ 处的强羰基伸缩振动峰消失了。这说明对于 H2-*p*TCPP 染料来说,吸附于光阳极表面后,4 个羧基都参与了锚定作用。一般来说,具有多锚固基团的多齿锚固方式的染料可以增强染料分子的吸附稳定性,并增加了电子提取通道,从而能够有效地改善 DSSCs 的整体性能。

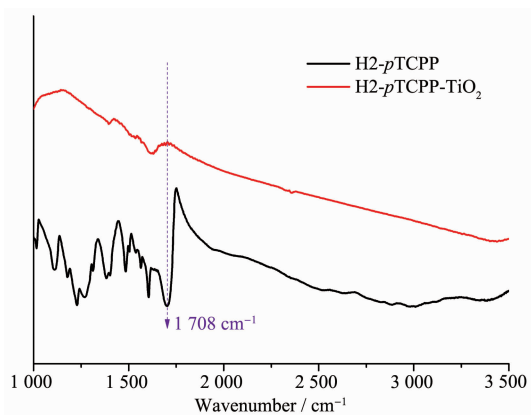


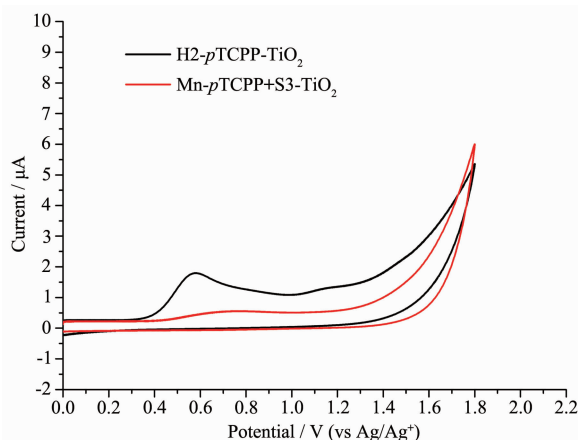
图 5 H2-*p*TCPP 粉末和 H2-*p*TCPP-TiO₂ 的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of H2-*p*TCPP powders and H2-*p*TCPP-TiO₂

2.3 电化学性质

能级匹配是染料敏化太阳能电池进行正常工作的一个重要前提条件,拥有较高的染料再生效率和较好的激发态电子注入效率是电池器件拥有良好开路电压和短路电流的前提保证。我们使用循环伏安法来评估染料的再生能力和激发态电子的注入能力。如图 6 所示,在以二茂铁作为外标的情况下,可以很容易估算出 H2-*p*TCPP 和 Mn-*p*TCPP+S3 的基态氧化电势(E_{ox}),也就是 HOMO 能级水平,它们的 HOMO 能级分别为 0.97 和 1.06 V(vs NHE)。这 2 个电势均为正值,而且均大大超过了 I⁻/I₃⁻ 的氧化还原电位(0.4 V, vs NHE),且电位差均超过了 0.3 V,这也意味着这 2 种染料都可以进行有效的再生。此外,可

以根据它们的紫外可见吸收光谱带边估算出能隙值(E_{0-0}),分别约为 1.80 和 1.78 eV。因此,可用公式 $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ 来计算得到它们相应的激发态氧化电势(E_{ox}^*),也就是 LUMO 能级水平。这 2 种染料的 LUMO 能级分别为 -0.83 和 -0.72 V。这 2 个能级均低于 TiO₂ 的导带边(-0.5 V, vs NHE),这也意味着激发染料的电子可以有效地注入到 TiO₂ 的导带之中^[29-30]。



Condition: 0.1 mol·L⁻¹ TBAPF₆, photoanode as working electrode, Pt as counter electrode, Ag/Ag⁺ as reference electrode, scan rate: 100 mV·s⁻¹, calibrated with ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) as an external reference

图 6 H2-*p*TCPP-TiO₂ 和 Mn-*p*TCPP+S3-TiO₂ 的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammograms of H2-*p*TCPP-TiO₂ and Mn-*p*TCPP+S3-TiO₂

2.4 光伏性能

为了研究天线效应对光伏性能的影响,我们在相同的条件下组装了 DSSCs 器件,相应的光伏参数收录在表 1 中。图 7a 给出的是太阳能电池器件的 *J*-*V* 曲线。可以看到,基于 H2-*p*TCPP 的太阳能电池器件的转换效率为 1.18%,开路电压 V_{oc} 为 488 mV,短路电流密度 J_{sc} 为 3.42 mA·cm⁻²,填充因子 FF 为 70.60%。此器件的转换效率较低,主要是因为开路电压和短路电流都不太理想。经过金属锰修饰后的器件 Mn-*p*TCPP 的转换效率略有提高,达到了 1.27%,但基本变化不大,主要是因为开路电压和短路电流都没有较大的变化,而经过与天线分子 S3 进行协同作用之后, Mn-*p*TCPP+S3 器件的短路电流得到了极大的改善,从 3.42 mA·cm⁻² 增加到了 5.57 mA·cm⁻²。这主要是因为经过与天线分子自组装后,器件的光谱响应得到了良好的改善,整体的光子捕获能力有较大提高(从它们的吸收光谱也能够得到

表 1 三种染料敏化电池的光伏参数表
Table 1 Photovoltaic parameters of three DSSCs

Dye	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / mV	FF / %	$\eta / \%$
H2- <i>p</i> TCPP	3.42	488	70.60	1.18
Mn- <i>p</i> TCPP	3.62	492	71.28	1.27
Mn- <i>p</i> TCPP+S3	5.57	676	70.29	2.65

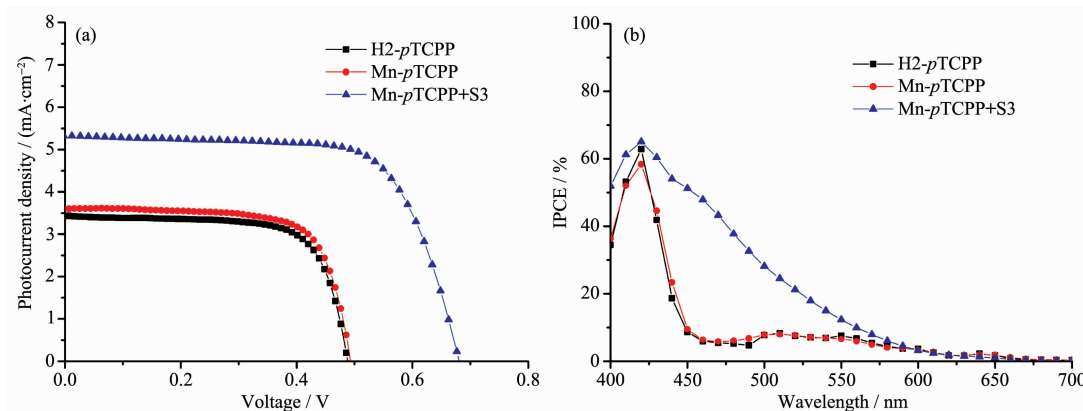


图 7 三种 DSSCs 的 J - V 曲线 (a) 和 IPCE 曲线 (b)

Fig.7 J - V (a) and IPCE (b) curves of three DSSCs

印证), 因此太阳能电池的转换效率也显著提高, 达到了 2.65%, 相对于基准染料 H2-*p*TCPP 的转换效率提高了近 1.2 倍。器件的短路电流有较大的提高归因于光子捕获能力的提高, 为了验证这一效果, 我们进一步测试了器件的单色光电转换效率(IPCE)。如图 7b 所示, 从 H2-*p*TCPP 的 IPCE 曲线中可以看到其光电流响应范围达到了近 680 nm, 特别是在 400~450 nm 这一范围有良好的响应, 在 420 nm 处的响应值达到了 62.7%。由于染料本身在长波区吸收较差, 因此导致器件整体在长波区的单色光电转换数值较低。由图 7b 还可看到, 在经过与天线分子 S3 自组装后, 染料整体的单色光电转换有了较好的改善, 整体响应数值都增加了。由于 S3 的引入, 首先在 380~400 nm 这个短波区域光电响应的数值增加了, 这是有利于提高器件的短路电流的。此外, 经过自组装后卟啉染料在 440~600 nm 这一区域范围内的光子捕获能力得到了显著的改善, 这也十分有利于提高器件整体的光响应电流, 因此短路电流增加了 2.15 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。另一方面, 与天线分子自组装后器件的开路电压也显著提高了, 由原来的 488 mV 增加到了 676 mV。这可能是因为 S3 引入之后, 其较好的立体位阻结构有利于减少氧化态的电解质向光阳极渗透, 从而抑制了电荷复合行为, 这是十分有利于提高器件的开路电压的。另外, 我们推测基准染料在

吸附于光阳极表面后会留有大量未吸附染料的活性位点, 而天线分子吸电子端较好的平面性可能会使得其还起到一定的共吸附作用, 从而填充了基准染料之间的空隙, 这也同样是有利于抑制电荷复合行为的。以上因素结合起来使器件的开路电压提高了 188 mV。

2.5 电化学阻抗谱

我们进一步使用 EIS (电化学阻抗谱) 来研究 3 种 DSSCs 的开路电压 V_{oc} 之间的差异。在相同的组装条件下(包括相同的光阳极、电解质和对电极), 光阳极导带中电荷密度的波动(电荷复合速率)会对器件的开路电压产生很大的影响。既然电荷复合效应是限制开路电压 V_{oc} 的重要因素, 因此我们在黑暗条件下, 使用外加电压为 -0.7 V, 扫描频率为 $10^5 \sim 1$ Hz 的条件去测量电池器件的电化学阻抗谱(EIS), 以研究电荷复合效应对于开路电压的具体影响^[31-33]。

从图 8a 的 Nyquist 图(奈奎斯特图)中可看到 2 个半圆, 高频区小半圆表示 $\text{Pt}/\text{电解质}$ 界面上的电子传输电阻, 而中频区大半圆则表示 $\text{TiO}_2/\text{染料}/\text{电解质}$ 界面处的电荷复合阻抗(R_{rec})。从 Nyquist 图中可以看出, 半圆半径在中频范围内 Mn-*p*TCPP+S3 的复合阻抗大于 H2-*p*TCPP 和 Mn-*p*TCPP, 而较大的电荷复合阻抗是有利于抑制导带中的电子与氧化态电解质组分发生复合反应的。因此, 基于 Mn-*p*TCPP+S3 的

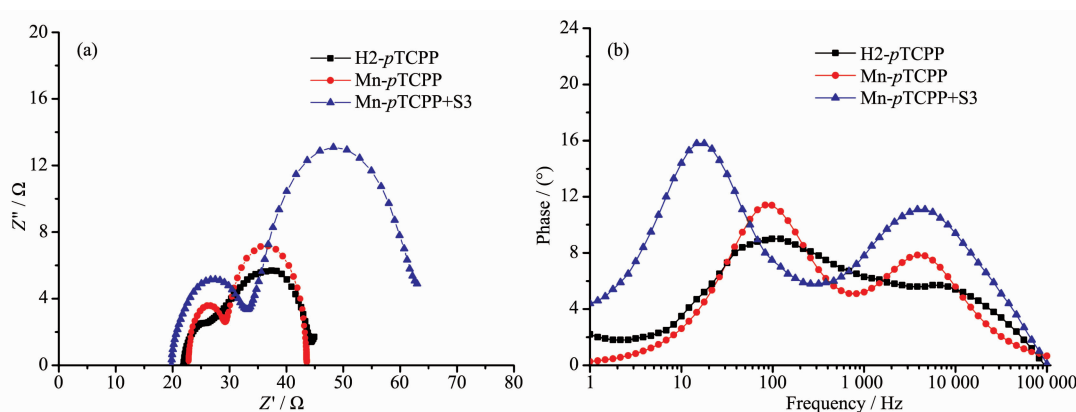


图 8 三种 DSSCs 器件的奈奎斯特图 (a) 和 Bode 相图 (b)

Fig.8 Nyquist plots (a) and Bode phase plots (b) of three DSSCs

电池器件电荷复合效应最小,这也与它们有很高的开路电压是一致的,说明天线分子的引入在抑制电荷复合上也起到了良好的作用。另外,还可通过测定电池器件的电荷寿命来评估暗电流的情况。一般来说,越长的电荷寿命意味着越低的暗电流,这有利于提高其开路电压。我们通过测定电池器件的 Bode Phase 图(波特相图)来分析各种器件电荷寿命之间的区别。如图 8b 所示,从波特相位图可获得在较低频率区域的峰值频率(f),而其电子寿命(τ)可以通过公式 $\tau=1/(2\pi f)$ 来进行估算。从图中可以得到 H2-pTCPP, Mn-pTCPP 和 Mn-pTCPP+S3 器件的相应峰值频率,其相应的电荷寿命分别为 1.6、1.8 和 9.7 ms。Mn-pTCPP+S3 有较长的电荷寿命,暗电流较低,从而具有较高的开路电压。

3 结 论

制备了一种有机天线分子 S3,通过与金属离子配位自组装的方法将其与卟啉染料 H2-pTCPP 共同作用并应用到染料敏化太阳能电池之中。这种方法对于解决目前 DSSCs 面临的光谱响应不足的问题是一种很好的策略,可以有效地改善电池器件的光子捕获性能,从而提高其短路电流。研究了天线分子对于 DSSCs 的光学性质、电化学性质和光伏性能等方面的影响作用,结果表明天线分子的引入使得器件的整体性能都得到了有效的提高。基于基准染料 H2-pTCPP 的电池器件显示了只有 1.18% 的能量转换效率,开路电压 V_{oc} 为 488 mV,短路电流密度 J_{sc} 为 $3.42 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,填充因子 FF 为 70.60%。而经过与天线分子 S3 进行协同作用之后, Mn-pTCPP+S3 器件的短路电流密度和开路电压得到了极大的改善,开路电压增加到了 676 mV,短路电流密度增加到了

$5.57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,从而使得转换效率达到了 2.65%,相对于基准染料 H2-pTCPP 的转换效率提高了近 1.2 倍。因此,这种自组装策略可以有效地改善光谱响应不足的问题,甚至有打破单层染料限制的可能。如果能保证各层染料之间电荷的顺利转移以匹配能级需求,那么这也是提高染料敏化太阳能电池转换效率非常有潜力的手段之一。在结合染料结构进一步优化的基础上,与共吸附和共敏化技术联用,相信染料敏化太阳能电池将会取得新的突破。

参考文献:

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737-740
- [2] Li L L, Diau E W G. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**:291-304
- [3] Mathew S, Yella A, Gao P, et al. *Nat. Chem.*, **2014**,**6**:242-247
- [4] Roy-Mayhew J D, Aksay I A. *Chem. Rev.*, **2014**,**114**:6323-6348
- [5] WU Di(吴迪), SHEN Zhen(沈珍), XUE Zhao-Li(薛兆历), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(1): 1-14
- [6] Yun S, Vlachopoulos N, Qurashi A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**,**48**:3705-3722
- [7] Chen H J, Lyu G Y, Yue Y F, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**:7249-7258
- [8] Seo S M, Kim C K, Kim H K. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**: 14743-14752
- [9] Zeng K W, Lu Y Y, Tang W Q, et al. *Chem. Sci.*, **2019**,**10**: 2186-2192
- [10] Nazeeruddin M K, Angelis F D, Fantacci S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:16835-16847
- [11] Yu Q J, Wang Y H, Yi Z H, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**:6032-6038

- [12]Yella, Lee H W, Tsao H N, et al. *Science*, **2011**,**334**:629-634
- [13]Chang Y C, Wang C L, Pan T Y, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:8910-8912
- [14]Shiu J W, Chang Y C, Chan C Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:1417-1420
- [15]Zeng K W, Tang W Q, Li C J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**:20854-20860
- [16]Lu Y Y, Song H L, Li X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**:5046-5054
- [17]Zeng W D, Cao Y M, Bai Y. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**:1915-1925
- [18]Yao Z Y, Zhang M, Wu H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**:3799-3802
- [19]Buene A F, Boholm N, Hagfeldt A, et al. *New J. Chem.*, **2019**,**43**:9403-9410
- [20]Xie X R, Sun D Y, Wei Y F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, **7**:11338-11346
- [21]Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, et al. *Chem. Commun.*, **2015**, **51**:15894-15897
- [22]Han F M, Yang J Y, Zhe Y, et al. *Dalton Trans.*, **2016**,**45**: 8862-8868
- [23]Choi H, Cho N, Paek S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**: 16319-16327
- [24]Panda D K, Goodson F S, Ray S, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:5358-5360
- [25]M'Sabah B L, Boucharef M, Warnan J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**,**17**:9910-9918
- [26]Charisiadis A, Stangel C, Nikolaou V, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:88508-88519
- [27]Deng W T, Liu J C, Cao J, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**: 626-631
- [28]Jia H L, Zhang M D, Ju Z M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:14809-14816
- [29]Lu J F, Li H, Liu S S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**,**18**:6885-6892
- [30]Yang L, Yao Z Y, Liu J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:9839-9848
- [31]Jia H L, Peng Z J, Guan M Y. *New J. Chem.*, **2018**,**42**: 13770-13774
- [32]Yen Y S, Ni J S, Hung W I, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:6117-6126
- [33]Wang G, Wu Y Y, Ding W H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:14217-14227