

两种锌卟啉聚合物自组装染料敏化太阳能电池

武 彧^{*,1} 刘家成^{*,2}

(¹黔南民族师范学院化学化工学院, 都匀 558000)

(²西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要: 合成了2种新型锌卟啉并与金属 Mn(II) 构建配位聚合物(CPs_x, $x=1, 2$)。2种配位聚合物与锚定卟啉(ZnPA)通过金属-配体轴向配位自组装染料敏化太阳能电池(DSSC)。测试结果表明自组装电池具有较好的光电转换效率, 特别是基于 CPs₂ 的装置具有较高的短路电流和转换效率。我们还对其光学、电化学及光电性能进行了研究, 并通过透射电镜(TEM)对自组装体有效敏化在 TiO₂ 电极上进行验证。

关键词: 染料敏化太阳能电池; 锌卟啉; 自组装; 配位聚合物

中图分类号: O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)07-1283-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.137

Self-Assembly with Two Zinc Porphyrins Coordination Polymers for Dye-Sensitized Solar Cells

WU Yu^{*,1} LIU Jia-Cheng^{*,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun, Guizhou 558000, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Two new zinc porphyrin with different donor units based Mn(II) ion coordination polymers (CPs_x, $x=1, 2$) have been designed, synthesized, and well-characterized. Two coordination polymers and anchor porphyrin (ZnPA) self-assembly by metal-ligand axial coordination to modify the nano-structured TiO₂ electrode surface has been investigated in photoelectrochemical device. The assembled processes of CPs_x-ZnPA on TiO₂ surface were as follows: a porphyrin molecule (ZnPA) as anchoring group was immobilized on the TiO₂ electrode surface through carboxylic groups, then the desired dye of CPs_x was bound to the anchoring group through axially coordination bonded from porphyrin central Zn(II) ions of CPs_x and the N atom of ZnPA. Our results reveal that the self-assemblies devices show significantly improved photocurrent conversion efficiency. Particularly, CPs₂ based solar cell displayed a PCE (power conversion efficiency) of 1.89%, and the J_{sc} was 4.82 mA·cm⁻². This indicates that the supramolecular coordination polymers self-assembly strategy has been successfully applied in dye-sensitized solar cells (DSSC). Their optical performance and electrochemical impedance spectroscopy were also investigated to further understand the photoelectrochemical results. In addition, the assembled modes of the assemblies immobilized on TiO₂ electrode surfaces were also verified by transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: dye-sensitized solar cells; zinc porphyrin; self-assembly; coordination polymer

收稿日期: 2020-02-03。收修改稿日期: 2020-04-02。

黔南州科技计划项目(No. 黔南科合(2018)07号)、黔南民族师范学院科研创新基金重大专项计划项目(No. QNSY2018BS020)和黔南民族师范学院校级产学研基地(No. Qnsyk201603)资助。

*通信联系人。E-mail: ywu5@sgmtu.edu.cn, jcliu8@nwnu.edu.cn

发展新型能源材料以解决环境污染所面临的压力是时代发展所需^[1]。作为一种新型可持续能源,太阳能是时代发展的最好选择。卟啉光敏剂作为太阳能染料可构建超分子光合材料去模拟光诱导能量和电子转移过程^[2-4]。目前研究较为广泛的是D- π -A结构卟啉染料分子,通过引入不同的供体和受体基团来调节染料分子能级和提高其光电性能^[5-6]。然而这类结构不对称的染料合成步骤复杂、原料昂贵、成本较高,因此限制了其广泛应用。

卟啉配位自组装体作为能量/电子/空穴的传输体已经被研究发现可以成功地实现电荷的分离、传输,以及减缓不利的电子复合过程^[7-9]。利用卟啉配位自组装技术,可对不同卟啉单元进行合理设计与合成。利用光诱导电子转移和卟啉给-受体分子的电荷分离能力,在染料光伏器件方面具有独特的优势^[10-11]。例如,为了控制染料单元的方向,实现长的电荷分离,一系列卟啉自组装体通过金属-配体轴向配位组装的三分体、四分体已成功有序地组装在

电极表面^[12-13]。除此之外,利用聚合物配位自组装可以有效调节电子耦合和染料分子供体和受体之间的方向^[14-16]。这样的供体-受体结构可以产生稳定的电荷分离状态,并导致从卟啉聚合物供体到轴向配位体的有效电子转移^[17-18]。使用卟啉配位聚合物自组装形式,还可以增强 π 共轭体系,有效延长吸收波长红移,获得较宽的光谱响应和光捕获能力,显著提高电池的光电流^[19]。基于以上,我们设计2种不同结构配位聚合物,通过金属-配体轴向配位自组装有效敏化在TiO₂电极表面。

我们前期工作主要集中在锌卟啉配位聚合物与有机分子、同类型A2B2型双层卟啉通过轴向配位自组装染料敏化太阳能电池(DSSC)^[20-21]。本工作中,采用2种新型锌卟啉(P_x, $x=1, 2$),其中P1为A2B2型卟啉、P2为A4型卟啉(图1)。用2种锌卟啉构建金属Mn(II)配位聚合物(CP_{Sx}, $x=1, 2$),并与锚定卟啉ZnPA^[22]通过轴向配位自组装得到DSSC(CP_{Sx}-ZnPA)。

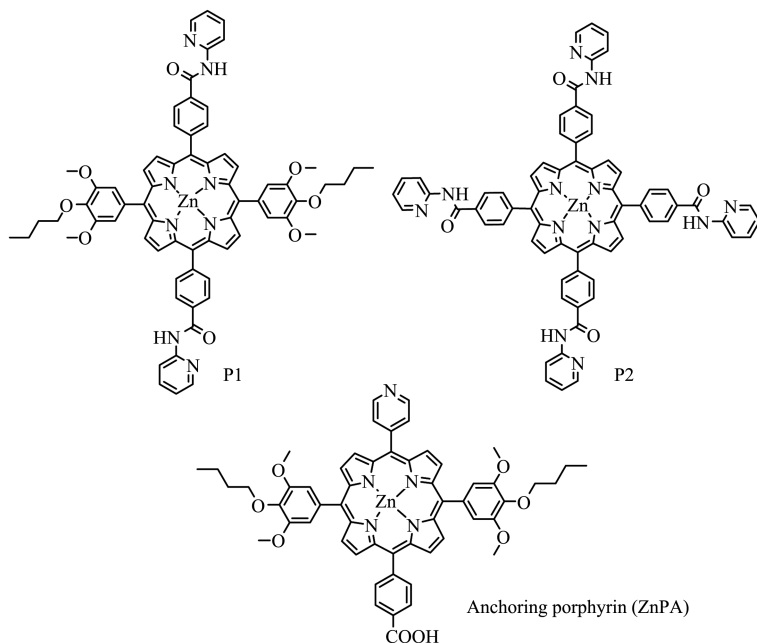


图1 两种锌卟啉(P_x)和锚定卟啉(ZnPA)的结构图

Fig.1 Structural diagram of two zinc porphyrins (P_x) and anchoring porphyrin (ZnPA)

1 实验部分

1.1 配位自组装过程

组装体CP_{Sx}-ZnPA敏化在TiO₂电极表面的过程:卟啉分子(ZnPA)作为锚定分子通过羧酸基团固定在TiO₂电极表面,然后通过CP_{Sx}卟啉中心Zn(II)离

子和锚定卟啉ZnPA的N原子键合,将所需的聚合物卟啉染料与锚定卟啉结合。详细的配位自组装过程如图2所示。

1.2 合成

所有溶剂、试剂均直接使用,无需进一步纯化,均为商业分析纯试剂,其中TFA为三氟乙酸,DDQ

为二氯二氰基苯醌。参考相关文献^[23-26], 卟啉染料合成采用改进 Lindsey 法与不同反应物进行合成。

合成步骤如图 3 所示。P1 和 P2 进一步和 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应得到 CPs1 和 CPs2。结构通过 EDX、紫外

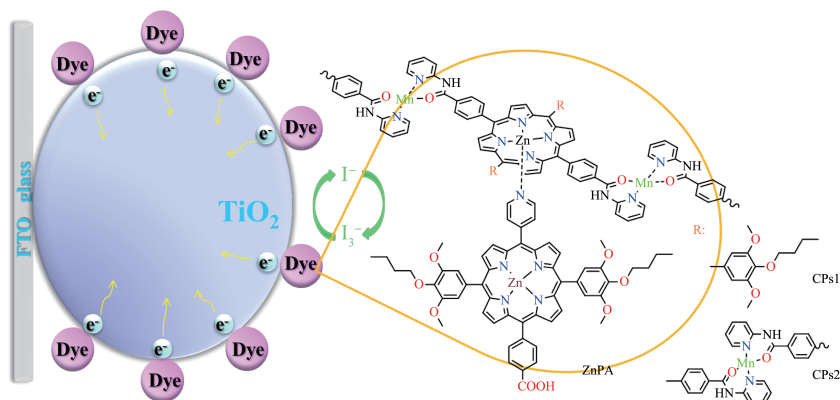


图2 组装体在 TiO_2 电极表面配位自组装过程

Fig.2 Detailed assembly approach of these assemblies on TiO_2 electrode surface

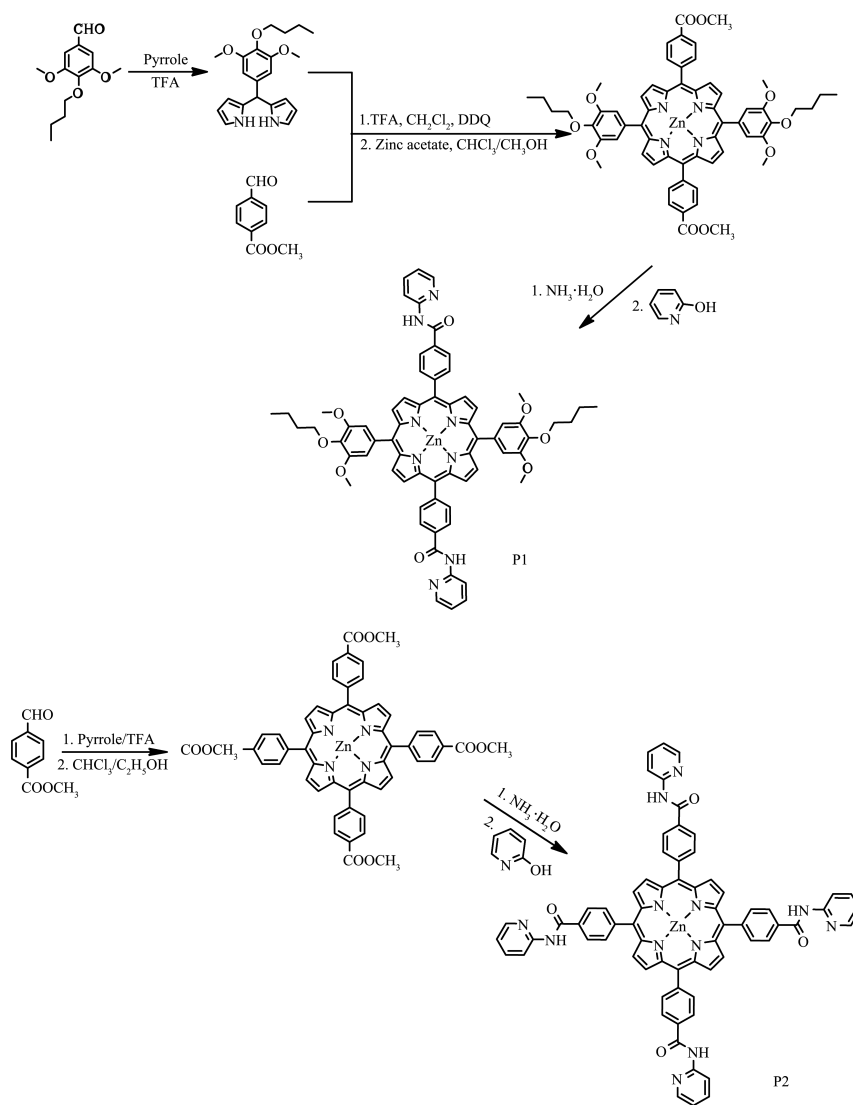


图3 P1 和 P2 合成路线

Fig.3 Synthetic routes of the zinc porphyrin P_x ($x=1, 2$)

可见吸收光谱和 ^1H NMR进行表征^[21-22]。我们认为 Mn^{2+} 在金属配合物中四配位,配位环境如图2所示。卟啉中心外四配位 Mn^{2+} 与2个不同的双齿 $\text{Px}(x=1,2)$ 分子的2个N原子和2个O原子配位,2个 Px 配体结合1个 Mn^{2+} ,形成 $\text{CPsx}(x=1,2)$ 。配位情况有类似文献报道^[27-30]。

1.3 DSSC制作过程

TiO_2 纳米晶、丝网印刷及纳米级 TiO_2 薄膜的详细制备过程由浙江大学王鹏教授课题组提供并帮助完成^[31]。在FTO透明导电玻璃(Nippon Sheet Glass, Solar, 4 mm thick)通过丝网印刷涂覆粒径25 nm的二氧化钛纳米颗粒的7.0 μm 厚透明层,然后用粒径400 nm的二氧化钛纳米颗粒涂覆5.0 μm 厚的散射层,面积约为0.28 cm^2 。制成的双层介孔二氧化钛薄膜作为电池负极。将0.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Px 溶解在 $\text{CHCl}_3/\text{DMF}(85:15, \text{V/V})$ 溶液中。另配制2 mL $\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的饱和甲醇溶液,并加入到 Px 溶液中,其中一部分反应得到 CPsx 。将圆形 TiO_2 (~0.28 cm^2)电极浸入含有2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 锚定分子 ZnPA 的 $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}(10:90, \text{V/V})$ 溶液中过夜。用乙醇溶液淋洗3次,洗掉未与 TiO_2 结合的分子,然后将电极放入含有 CPsx 染料的溶液中浸泡1 h,最后用乙腈溶液淋洗3次并用气流干燥。将浸泡染料的 TiO_2 电极与FTO导电玻璃电镀组装在一起。电极由35 μm 厚的Bynel热熔垫片分离,加压热封。在真空填充系统的辅助下,通过对电极孔洞向两电极之间填充注入电解液(电解液为50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiI 、30 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ I_2 的乙腈溶液)。最后用Bynel膜和盖玻片对小孔热封制成三明治型夹心结构的DSSC。

1.4 DSSC的表征

光伏性能表征由浙江大学王鹏教授课题组提供,具体过程参考文献^[32]。IPCE的计算公式为 $\text{IPCE} = hcJ_{\text{sc}}/(e\Phi\lambda)$,其中 h 为普朗克常数, c 为真空中的光速度, J_{sc} 是短路电流密度, e 为基本电荷电量, Φ 为入射光辐照度, λ 为波长。在 J - V 和IPCE测试前,需在电池入射面粘贴滤紫外线增透膜(380 nm, ARK-TOP, ASAHI Glass),选用内孔面积为0.158 cm^2 黑色的金属遮光罩Mask遮挡周围环境中的散射光。将IPCE对标准日光谱(AM 1.5G)积分得到的电流值与模拟标准日光条件下测试得到的短路电流比较,两者之间误差小于5%。

2 结果与讨论

2.1 组装结构表征

为了进一步验证这种自组装体成功有序地固定在 TiO_2 电极表面以及表征自组装形貌,通过透射电镜(TEM)(Hitachi Model H-900, 200 kV)进行分析^[33]。除此之外,我们使用Gaussian 09W程序对这种组装体染料分子的几何结构进行了优化,优化后组装体染料的结构,如图4和5所示。我们对优化的结构和TEM得到的结果进行对比发现,优化后的组装体结构的高度与TEM扫描得到的组装体在 TiO_2 电极表面的厚度基本相等。图4表明通过理论优化得到的自组装体系 CPs1-ZnPA 和 CPs2-ZnPA 的理论高度分别为2.6和2.5 nm,这与TEM测试得到的结果基本一致(图5)。这表明组装体 CPsx-ZnPA 能够有效地绑定在 TiO_2 电极表面,这与我们设计的自组装过程是一致的(图2)。此类表征方法在其他的文献报道中也曾被使用过^[34]。

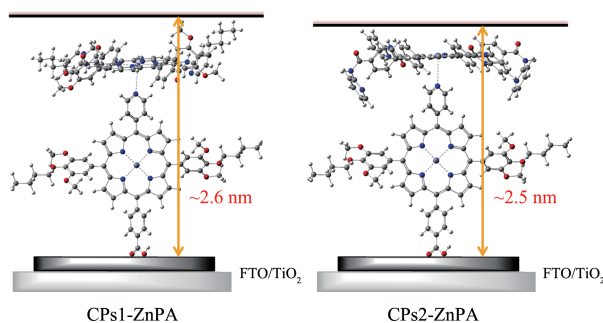


图4 CPsx-ZnPA 敏化在 TiO_2 电极表面的分子模型图
Fig.4 Molecular modeling of the CPsx-ZnPA on the TiO_2 electrode surface

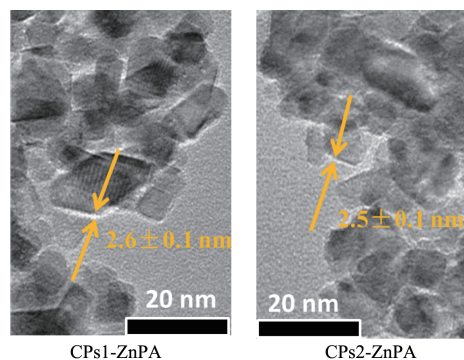


图5 CPsx-ZnPA 敏化在 TiO_2 电极表面的TEM图
Fig.5 TEM images of TiO_2 nanoparticles modified by the CPsx-ZnPA

2.2 紫外可见吸收光谱

CPs1 和 CPs2 聚合物单体在三氯甲烷溶液中的

紫外可见吸收光谱如图6(a)所示,组装体CPs_x-ZnPA敏化在TiO₂薄膜上的紫外可见吸收光谱如图6(b)所示。

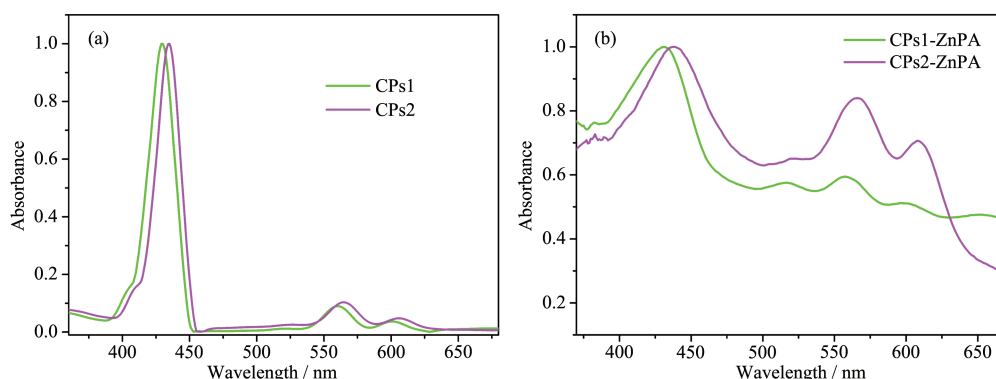
聚合物单体在溶液中和组装体在TiO₂薄膜表面的紫外可见吸收均表现出典型的卟啉光谱特征吸收峰:在400~450 nm附近存在较强的Soret带,在530~630 nm范围内有中等强度的Q带吸收峰,二者均是由卟啉大环中电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁造成^[35]。组装体CPs2-ZnPA的光谱与CPs1-ZnPA相比,发生了明显的红移,这表明组装体CPs2-ZnPA具有较好的光捕获能力,说明A4型结构具有较多吸光官能团。由图6(b)可以清晰看出,在TiO₂薄膜上的紫外吸收与溶液中的吸收峰相比出现了轻微的红移和明显的

展宽,这表明卟啉染料与TiO₂薄膜之间存在着一定的电子耦合,在TiO₂表面发生了聚集^[36]。详细的紫外吸收光谱数据如表1所示,其中 $\lambda_{\max}$ 为最大吸收波长。

表1 紫外-可见吸收光谱的最大峰值

Table 1 Maximum peak of the UV-Vis absorption spectra of CPs in CHCl₃ solution and CPs_x-ZnPA on the TiO₂ thin films

Dye	$\lambda_{\max}$ / nm
CPs1	430, 560, 601
CPs1-ZnPA	431, 558, 600
CPs2	435, 565, 606
CPs2-ZnPA	439, 566, 608



(a) CPs in CHCl₃ solution; (b) CPs_x-ZnPA on TiO₂ thin films

图6 紫外可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra

2.3 理论计算能级轨道

图7表示了染料前线分子轨道的能级值、电解质I⁻/I₃⁻电对的氧化还原电势,以及TiO₂的导带(CB)能级图。组装体P1-ZnPA和P2-ZnPA的HOMO和

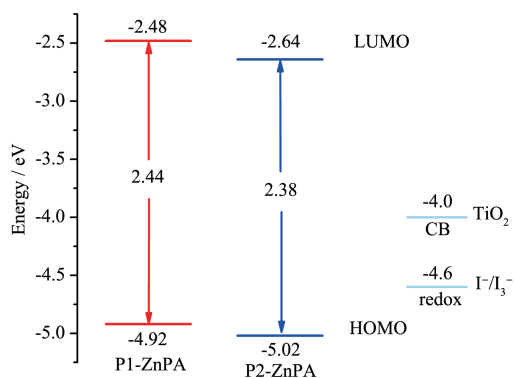


图7 组装体染料、TiO₂导带(CB)和电解质I⁻/I₃⁻的轨道能级

Fig.7 Orbital energy-levels of the assemblies, TiO₂ and electrolyte I⁻/I₃⁻

LUMO的能级差分别为2.44、2.38 eV。由图可知,组装体的LUMO轨道均在TiO₂的导带之上,而HOMO能级均在电解质I⁻/I₃⁻电对之下,这样的电势分布,确保了染料层中激发态的电子能够有效注入到TiO₂的导带中,并保证了氧化态的染料能够有效地重生。所有的染料分子HOMO和LUMO轨道均与TiO₂的导带能级及电解质I⁻/I₃⁻电对的氧化还原电势适配,保证器件在热力学方面的有效光电子转移。

2.4 光伏性能表征

将自组装染料CPs_x-ZnPA敏化在TiO₂薄膜上作为DSSC器件的工作电极,在350~700 nm波长范围内测试了其在单色光下的光电转化效率IPCE。以波长作为横坐标,相应波长下的单色光的光电转化效率为纵坐标,得到卟啉染料器件的IPCE曲线,如图8所示。组装体染料分子的IPCE响应与相对应的紫外吸收光谱趋势类似,与锚定卟啉ZnPA相比,双层结构的组装体CPs_x-ZnPA器件具有较高的光响

应。CPs2-ZnPA 器件具有最高的 IPCE 值, 可达 75% 左右。IPCE 数值的大小顺序为: ZnPA < CPs1-ZnPA < CPs2-ZnPA, 这与后面讨论的光电流大小顺序一致。

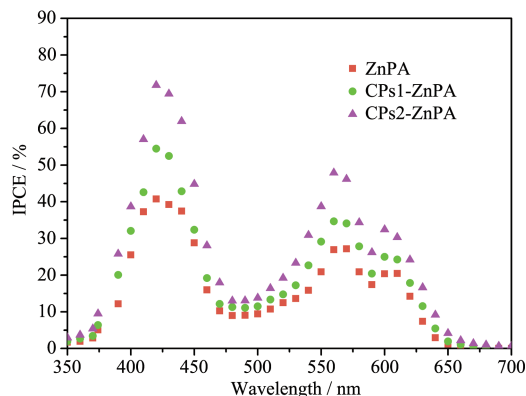
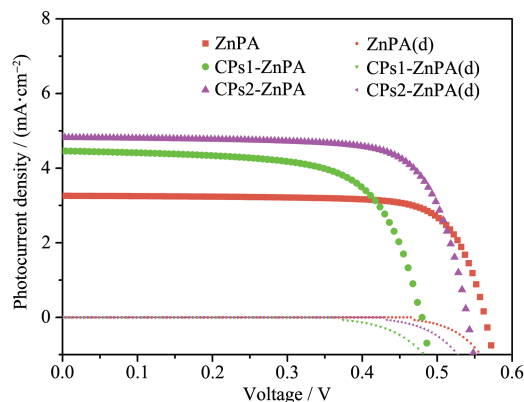


图8 卟啉敏化的DSSC的IPCE曲线

Fig.8 IPCE curves of porphyrin-sensitized DSSCs based on porphyrin dyes

在辐照度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM 1.5G) 模拟太阳光下测量组装体敏化剂电池器件的 J - V 曲线, 详细的短路电流密度 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 和光电转换效率 (η) 如图9及表2所示。由图可知, 锚定卟啉 ZnPA 器件的开路电压高于聚合物组装体 CPs x -ZnPA 的开路电压, 主要是因为组装体染料电池存在着一定的染料聚集, 减缓了氧化态染料的重生, 进而降低了 TiO_2 导带中电子的寿命, 从而导致组装体器件开路电压较低。



Condition: under an irradiance of $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ AM 1.5G solar simulator (solid lines) and in the dark (dotted lines)

图9 卟啉DSSC的J-V曲线

Fig.9 J - V plots of the porphyrin-sensitized DSSCs based on porphyrin dyes

一般情况下, 导致开路电压值下降有2个主要的原因: (1) 与敏化染料结合后 TiO_2 的导带CB能级降低; (2) 注入 TiO_2 导带中的光激发电子寿命变短^[37]。值得注意的是, 组装体 CPs x -ZnPA 的短路电流值高于锚定卟啉 ZnPA, 主要是因为上层聚合物卟啉 CPs 有效地促进了光吸收以及组装体系的光电产生。总之, CPs2-ZnPA 器件具有较高的短路电流 ($J_{sc} = 4.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和较为优越的光伏性能 ($\eta = 1.89\%$, $\text{FF} = 0.73$), 开路电压为 ($V_{oc} = 0.54 \text{ V}$), 在组装体系中的性能最优。

表2 卟啉敏化的DSSCs光伏性能参数

Table 2 Photovoltaic performance of porphyrin-sensitized DSSCs based on porphyrin dyes

Dye	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	FF / %	$\eta / \%$
ZnPA*	3.26	0.56	77.1	1.40
CPs1-ZnPA	4.46	0.48	77.0	1.50
CPs2-ZnPA	4.82	0.54	73.1	1.89

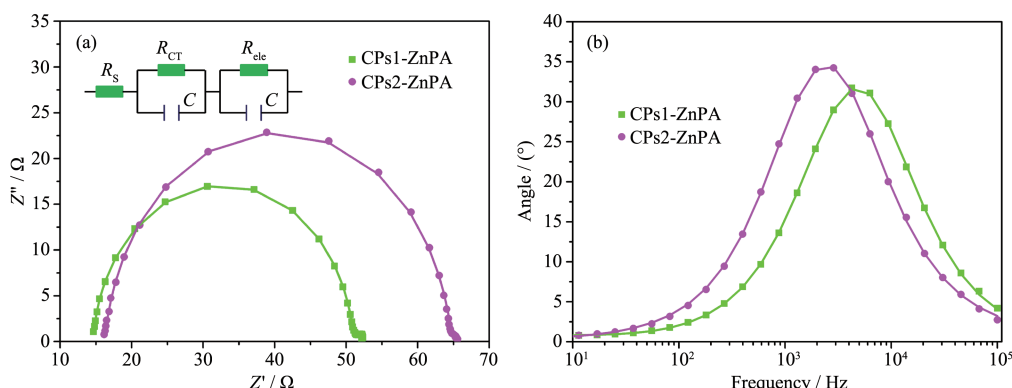
* Obtained from reference^[15]

2.5 电化学阻抗谱

为了研究不同染料在界面电子转移的影响, 利用电化学阻抗谱测量技术对 DSSC 进行评估, 使用 CHI660 电化学工作站进行测试。在暗条件下^[38], 使用不同开路电压作为偏压, 在频率 0.1 Hz~100 kHz 范围内, 测得 2 个组装体器件 CPs x -ZnPA 的 Nyquist 和 Bode 图(图10)。

Nyquist 图中, R_s 、 R_{ct} 、 R_{le} 和 C 分别代表系统的系列电阻、染料/ TiO_2 /电极界面的电荷转移电阻、Nernst

扩散电阻和双电层电容。在 Nyquist 图中, 每个器件都展示了 2 个半圆, 其中中频区 (1~100 Hz) 的较大半圆代表在 TiO_2 /染料/电解质界面的电荷转移电阻^[39], 低频区域代表在电解质中的扩散电阻。由图可知, 和 CPs1-ZnPA 相比, CPs2-ZnPA 电池器件具有较大的电荷复合电阻 (R_{ct}), 这意味着 CPs2-ZnPA 界面的电荷复合率缓慢。器件中界面电子的复合电阻与开路电压的变化趋势是一致的。越大的 R_{ct} 表明在 TiO_2 /染料/电解质界面的电子复合越困难, 即 CPs2-



(a) Nyquist plots in the dark and corresponding equivalent circuit diagram; (b) Bode phase plots in the dark

图 10 卟啉敏化的 DSSC 的电化学阻抗谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectra of porphyrin-sensitized DSSCs based on porphyrin dyes

ZnPA 具有较高的 V_{oc} 和 J_{sc} 。图 10(b)表明 CPs2-ZnPA 器件相比 CPs1-ZnPA 器件具有较长的电子寿命,这与 V_{oc} 的变化趋势一致,这也说明了 CPs2-ZnPA 聚合物配位自组装有效抑制了逆反应,从而使其具有较高的 V_{oc} 。

3 结 论

我们设计合成了 2 种不同类型的锌卟啉,构建了 2 种金属锰的配位聚合物,并通过锚定卟啉 ZnPA 形成金属-配体轴向配位方式得到组装体,敏化在半导体 TiO_2 电极表面。我们将其制备成一系列基于组装体 CPs_x-ZnPA ($x=1, 2$) 的 DSSC 器件并对其光伏性能进行了测试。光伏性能测试表明,聚合物 CP2 比 CPs1 展示出较好的光电转化效率,这意味着 CPs2 的 A4 型卟啉单元在 DSSC 中具有潜在的应用。我们提出了使用配位聚合物去构建轴向配位自组装的方式,将这种新型的自组装形式用于 DSSC 中,并对其光伏性能进行了研究。尤其是 A4 型锌卟啉聚合物,因其有较多吸光官能团具有较高的光电转化效率,提高了光捕获能力,从而提高了其转换效率。这为以后设计新型的聚合物配位自组装超分子太阳能电池奠定了基础。

参考文献:

[1] O'regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737-740
 [2] Xie Y S, Tang Y Y, Wu W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**:14055-14058
 [3] Urbani M, Grätzel M, Nazeeruddin M K, et al. *Chem. Rev.*, **2014**,**114**:12330-12396

[4] Zhou H X, Yang L Q, Stuart A C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**:2995-2998
 [5] Tang Y Y, Wang Y Q, Li X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**50**:27976-27985
 [6] Wang Y Q, Chen B, Wu W J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**:10779-10783
 [7] Takai A, Chkounda M, Eggenpillier A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:477-4489
 [8] Choi H, Kim H, Hwang S, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**,**95**:323-325
 [9] D'Souza F, Ito O. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:86-96
 [10] Tsuchiya Y, Yamano A, Shiraki T, et al. *Chem. Lett.*, **2011**, **40**:99-101
 [11] Lee C W, Lu H P, Reddy N M, et al. *Dyes Pigm.*, **2011**,**91**: 317-323
 [12] Subbaiyan N K, Wijesinghe, C A, D'Souza F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:14646-14647
 [13] Choi M S, Yamazaki T, Yamazaki I, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:150-158
 [14] Kim J K, Lee K, Coates N E. *Science*, **2007**,**317**:222-225
 [15] Helgesen M, Søndergaard R, Krebs F C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**20**:36-60
 [16] Ma W, Yang C, Gong X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**,**15**: 1617-1622
 [17] Hayashi S, Tanaka M, Hayashi H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:15576-15585
 [18] Tang Y Y, Wang Y Q, Li X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:27976-27985
 [19] D'Souza F, Smith P M, Zandler M E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:7898-7907
 [20] Cao J, Liu J C, Deng W T, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**112**: 515-521
 [21] Wu Y, Zhang Q, Liu J C, et al. *Org. Electron.*, **2017**,**41**:301-306

- [22] Han F M, Yang J Y, Liu J C. *Dalton Trans.*, **2016**, **45**:8862-8868
- [23] Trachsel D. *Helv. Chim. Acta*, **2002**, **85**:3019-3026
- [24] CAO Jing(曹靖). *Thesis for the Master of Northwest Normal University*(西北师范大学硕士论文). **2014**.
- [25] LIANG Li-Li(梁莉莉). *Thesis for the Master of Northwest Normal University*(西北师范大学硕士论文). **2012**.
- [26] LIU Hai-Yang(刘海洋), HU Xi-Ming(胡希明), YING Xiao(应晓), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1998**, **14**(4):371-387
- [27] He C, Lin Z H, He Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**:877-881
- [28] Ray A, Banerjee S, Butcher R J, et al. *Struct. Chem.*, **2008**, **19**:209-217
- [29] Mangalam N A, Sheeja S R, Kurup M R P. *Polyhedron*, **2010**, **29**:3318-3323
- [30] WU Di(吴迪), SHEN Zhen(沈珍), YOU Xiao-Zeng(游效曾), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, **23**(1):1-14
- [31] Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:14336-14341
- [32] Cai N, Wang Y L, Xu M F, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**:1846-1854
- [33] Palomares E, Martínez-Díaz M V, Haque S A, et al. *Chem. Commun.*, **2004**(18):2112-2113
- [34] Kira A, Umeyama T, Matano Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(9):3198-3200
- [35] Leondiadis L, Momenteau M. *J. Org. Chem.*, **1989**, **54**(26):6135-6138
- [36] Seo K D, Lee M J, Song H M, et al. *Dyes Pigm.*, **2012**, **94**(1):143-149
- [37] Mathew S, Yella A, Gao P, et al. *Nat. Chem.*, **2014**, **6**(3):242-247
- [38] Wang Q, Moser J E, Grätzel M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(31):14945-14953
- [39] Barea E M, González-Pedro V, Ripollés-Sanchis, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(21):10898-10902