• 研究论文 •

新型甲基吡啶季铵盐的制备及其光电性能研究

王纪伟 李莹 徐艳玲 李杨 申凯华*

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116024)

摘要 以2,3,3-三甲基吡啶为原料,合成了5种甲基吡啶阳离子季铵盐,通过核磁共振氢谱、质谱等手段,对合成的化合物进行了结构表征,并将其作为有机电解质应用于染料敏化太阳能电池,测定了其相应的光电转换效率,探讨了阳离子季铵盐化合物结构与光电性能的关系.

关键词 季铵盐;电解质;染料敏化太阳能电池

Novel Quaternary Ammonium Salts with Methylindole: Synthesis and Photoelectric Properties Investigation

Wang, Jiwei Li, Ying Xu, Yanling Li, Yang Shen, Kaihua*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract Five novel cationic quaternary ammonium salts were synthesized with 2,3,3-trimethylindole as raw material and then used as organic electrolytes for dye-sensitized solar cell (DSSC). Their structures were confirmed by ^1H NMR and MS and the photoelectric conversion efficiencies has been tested. The relation between the structure of cationic quaternary ammonium salts and photoelectric properties was discussed.

Keywords quaternary ammonium salt; electrolyte; dye-sensitized solar cell (DSSC)

染料敏化太阳能电池(DSSC)是一类新型结构的光电转换装置,具有结构简单、制作工艺简便、成本低,且组合和设计方便的特点,是一类很有发展前景的光电转换装置,是目前科学研究和技术发展的热点^[1~3].

染料敏化太阳能电池主要由光阳极、电解质和对电极三部分组成,其中电解质在染料敏化太阳能电池的光电转换过程中起到重要作用.电解质作为媒介,在光阳极和对电极之间传输电荷,同时组成闭合回路,保证电池中的各个组分分别回复到初始状态,使得染料敏化太阳能电池正常运转成为可能^[4~7].目前,用于DSSC的电解质主要有液态电解质、固态电解质和准固态电解质三大类,其中液态电解质由于其光电转换效率高、组成成分易于设计和调节、扩散速率快、对纳米多孔膜的渗透性好等优点而受到广泛关注^[8~10].

目前用于染料敏化太阳能电池的有机电解质主要由有机溶剂、氧化还原电对和添加剂等组成.氧化还原电对多采用 I^-/I_3^- , I_3^- 在有机溶剂中扩散速度较快,可满足相关要求,而用于还原氧化态染料的 I^- 离子的还原活性对DSSC的性能有很大影响,其中和 I^- 离子配对的阳离子,直接影响离子的还原活性^[11~13].目前应用在DSSC中的离子液体其无机阴离子主要是 I^- ,而阳离子主要为烷基咪唑类阳离子.对于咪唑类离子液体的研究大致分为三个方面.(1)固定阴离子 I^- ,对咪唑类阳离子进行改造^[14,15].Wang等^[15]向1-甲基-3-丙基咪唑碘中加入0.5 mol/L I_2 和0.45 mol/L *N*-甲基苯并咪唑,使用Z907染料,可获得6.0%的光电转换效率.(2)用各种阴离子来代替常用的 I^- ^[16,17]. (3)对咪唑类离子液体的阴阳离子同时进行改进^[18].其中,设计与合成新型结构的阳

* E-mail: shen_kh@yahoo.com.cn

Received March 2, 2012; revised and accepted March 30, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20976025).

国家自然科学基金(No. 20976025)资助项目.

离子体系, 从而改进和提高 I^-/I_3^- 氧化还原电对的活性, 是染料敏化太阳能电池(DSSC)研究领域的热点.

本工作采用 2,3,3-三甲基吡啶为基本结构, 通过分子结构设计, 合成了一系列新型阳离子季铵盐化合物(图式 1), 使得季铵盐结构与 I^- 离子配对的同时, 通过吡啶环对紫外光的吸收特性, 影响和改进组成的电解质的性质, 为染料敏化太阳能电池的有机电解质的设计与研究, 提供新的思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

美国 Varian INOVA 400M 型核磁共振仪; 美国 HP1100MSD 型质谱仪; CDM210 导电率仪; 美国 Bioanalytical System BAS-100W 型电化学工作站; 美国 Solar Light Co. Ltd. 16S-002 型太阳光模拟器; 所有试剂均为 AR.

1.2 目标化合物的合成

目标化合物 **2**, **4**, **5**, **8**, **9** 的结构式和合成路线见图式 1. 通过 ^1H NMR 和 MS 对结构进行了表征. 在甲基吡啶的季胺化反应中, 分别使用了碘甲烷、环氧氯丙烷或溴

乙酸乙酯, 相应的产物 **2**, **3** 和 **6**, 经柱色谱和重结晶手段, 得到高纯度的化合物. 化合物 **3** 与六氢吡啶或 *N*-甲基咪唑进一步缩合, 得到产物 **4** 和 **5**, 而化合物 **6** 水解, 或与乙二胺缩合, 得到化合物 **8** 或 **9**, 化合物 **2**, **4**, **5**, **8**, **9** 均经过柱色谱和丙酮重结晶, 产率在 70%~90%.

2 结果与讨论

2.1 甲基吡啶阳离子季铵盐化合物的结构与表征

化合物 **2**, **4**, **5**, **8**, **9** 的 ^1H NMR 和 MS 数据见表 1. 化合物 **2** 采用甲基吡啶与烷基化试剂碘甲烷反应得到, 由于碘甲烷相对活泼, 反应可以在较低温度下进行. 采用环氧氯丙烷为烷基化试剂时, 甲基吡啶的季胺化反应容易进行. 得到的化合物 **3** 与六氢吡啶叔胺化或 *N*-甲基咪唑季胺化时, 由于二者的碱性较弱, 需要在较高温度、较高碱度下合成, 得到化合物 **4**, **5**. 溴乙酸乙酯相对活泼, 与甲基吡啶的季胺化反应, 相对容易. 进一步高温闭环, 形成带有咪唑啉环的甲基吡啶季铵盐化合物 **9**. 化合物 **2** 为碘化物季铵盐, 而化合物 **2**, **4**, **5**, **8**, **9** 与 KI 的乙醇溶液进一步反应, 得到相应的碘化季铵盐.

图式 1 目标化合物 **2**, **4**, **5**, **8** 和 **9** 的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes of target compounds **2**, **4**, **5**, **8** and **9**

表 1 化合物 2, 4, 5, 8 和 9 的质谱和核磁数据
Table 1 MS and ^1H NMR data of compounds 2, 4, 5, 8 and 9

Compd.	MS (M^+)	^1H NMR δ
2	174	7.60 (br, aromatic, 4H), 3.99 (s, NMe, 3H), 1.65 (s, 3-Me, 6H), 1.24 (s, 2-Me, 3H)
4	301	7.15 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.08 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.93~6.96 (m, 1H), 6.78 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.76~4.85 (m, 1H), 3.96~4.03 (m, 1H), 3.13~3.21 (m, 2H), 2.05~2.18 (m, 6H), 1.50~2.00 (m, 6H), 1.20~1.38 (m, 6H), 1.02~1.13 (m, 3H)
5	298	7.04 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.81 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.62 (s, 1H), 6.51 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.46~4.53 (m, 1H), 4.28~4.43 (m, 2H), 3.85 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 2.66 (s, 3H), 1.40 (d, 6H), 1.11 (s, 3H)
8	218	7.07 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.99 (t, $J=15.2$ Hz, 1H), 6.61 (t, $J=14.4$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 3.28~3.40 (m, 2H), 1.17~1.25 (m, 6H), 1.03~1.10 (m, 3H)
9	302	7.03~6.96 (m, 2H), 6.66 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 3.24~3.40 (m, 12H), 1.59~1.74 (m, 4H), 1.04~1.12 (m, 6H)

2.2 甲基咪唑阳离子季铵盐化合物的光电性能测试

电流-电压(I - V)曲线最直观地反映了太阳能电池的综合工作性能, 本工作采用染料 N719 敏化纳米二氧化钛电极, 以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiI, $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ I_2 , $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-叔丁基吡啶(TBP)的乙腈溶液为基础参照电解质^[19,20], 在模拟太阳光 AM 1.5G ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)的照射下, 测试在参照电解质中添加化合物 2, 4, 5, 8, 9 组分的光电性能, 结果如图 1 和表 2 所示。

图 1 含 1#, 2#电解质的染料敏化太阳能电池的 I - V 曲线^a

Figure 1 I - V curves of DSSC with electrolytes 1# and 2#

1#, the basic reference electrolyte; 2#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ compound 2.

表 2 含 1#, 2#电解质的染料敏化太阳能电池的光电参数

Table 2 Photoelectrical parameters of DSSC with electrolytes 1# and 2#

Electrolyte	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	ff/%	$\eta/\%$
1#	0.673	13.29	58.1	5.20
2#	0.659	16.58	60.7	6.63

^a 1#, the basic reference electrolyte; 2#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ compound 2.

从图 1 和表 2 可以看出, 在基础参照电解质中, 添

加化合物 2 组装的染料敏化太阳能电池的光电转化效率明显提高, 这也说明咪唑环上季胺化的 N 原子具有较弱的 Lewis 碱性和咪唑环的共轭性, 降低了 N 原子和 I⁻ 之间的结合力, 增加了 I⁻ 的自由度, 改善了体系的光电性能。

在基础参照电解质中, 添加化合物 4 和 5 后, 组装的染料敏化太阳能电池的光电转化效率也发生了明显变化, 结果如表 3 和图 2 所示。

图 2 含 1#, 3#, 4#电解质的染料敏化太阳能电池的 I - V 曲线

Figure 2 I - V curves of DSSC with electrolytes 1#, 3# and 4#

1#, the basic reference electrolyte; 3#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ compound 4; 4#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ compound 5.

表 3 含 1#, 3#和 4#电解质的染料敏化太阳能电池的光电参数^a

Table 3 Photoelectrical parameters of DSSC with electrolytes 1#, 3# and 4#

Electrolyte	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	ff/%	$\eta/\%$
1#	0.673	13.29	58.1	5.20
3#	0.693	4.25	68.1	2.01
4#	0.679	5.23	37.5	1.33

^a 1#, the basic reference electrolyte; 3#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ compound 4; 4#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ compound 5.

测试结果表明, 化合物 **4** 和 **5** 的加入降低了体系的光电性能. 设计化合物 **4** 和 **5** 的目的, 是为了利用其结构中咪唑和 *N*-甲基咪唑与 TiO_2 膜表面的不完全配位, 阻滞导带电子在 TiO_2 膜表面与 I_3^- 复合, 提高太阳能电池的开路电压、填充因子和光电转换效率. 实验测试结果恰恰相反, 分析原因, 由于化合物 **4** 和 **5** 结构中的羟基的猝灭作用, 导致体系导电率下降, 从而影响电池的光电转换效率.

化合物 **8** 和 **9** 的分子设计, 考虑了增大季铵盐分子的两亲性或分子体积, 提高与 TiO_2 膜表面的不完全配位, 阻滞导带电子在 TiO_2 膜表面与溶液中 I_3^- 复合, 结果如图 3 和表 4 所示.

测试结果表明, 在基础参照电解质中, 添加化合物 **8**, **9** 组装的染料敏化太阳能电池的光电转化效率反而降低. 分析原因可能是由于 N 原子上的连接基团的立体阻碍, 使得电荷迁移速率减慢, 物质导电性降低.

图 3 含 1#, 5#, 6# 电解质的染料敏化太阳能电池的 *I-V* 曲线

Figure 3 *I-V* curves of DSSC with electrolytes 5# and 6#

1#, the basic reference electrolyte; 5#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ compound **8**; 6#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ compound **9**.

表 4 含 5# 和 6# 电解质的染料敏化太阳能电池的光电参数^a

Table 4 Photoelectrical parameters of DSSC with electrolytes 5# and 6#

Electrolyte	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	ff/%	$\eta/\%$
1#	0.673	13.29	58.1	5.20
5#	0.596	4.55	73.9	2.01
6#	0.642	4.44	74.2	2.12

^a 1#, the basic reference electrolyte; 5#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ compound **8**; 6#, the basic reference electrolyte added by $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ compound **9**.

化合物 **2**, **4**, **5**, **8**, **9** 相比较而言, 化合物 **2** 分子的季铵盐结构 N 原子上连接甲基, 立体阻碍最小, 导电性相对最高, 光电转换效率最好. 而化合物 **4**, **5**, **8**, **9** 或由于

羟基, 或由于分子体积过大均影响其光电转换效率.

2.3 离子导电性能测试

在完成甲基咪唑阳离子季铵盐化合物的光电性能测试后, 本实验测试了添加化合物 **2**, **4**, **5**, **8**, **9** 所组成的 2#, 3#, 4#, 5#, 6# 电解质的电导率, 其电导率随温度的变化曲线如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 4# 电解质的电导率最低, 而 2# 电解质的电导率明显要高, 上述结果与光电性能测试结果完全一致. 究其原因, 2# 电解质中的化合物 **2** 与化合物 **4**, **5**, **8**, **9** 相比较, 吸附在纳米 TiO_2 表面阳离子能够阻碍 I^- 与纳米 TiO_2 膜的接触, 有效地抑制了导带中的电子与电解质溶液中的 I^- 在 TiO_2 表面的复合. 同时, 咪唑环季胺化的 N 原子相对弱的 Lewis 碱性, 降低了 N 原子和 I^- 之间的结合力, 增加了 I^- 的自由度, 使得 I^-/I_3^- 的流动性较好, 由其作为电解质组成的染料敏化太阳能电池的光电转换效率明显提高.

图 4 2#, 3#, 4#, 5#, 6# 电解质电导率随温度变化曲线

Figure 4 Arrhenius plots, representing the temperature dependence of the ionic conductivity of different electrolyte compositions

3 结论

合成了 5 种甲基咪唑阳离子季铵盐化合物, 通过测试说明它们作为电解质, 用于染料敏化太阳能电池中具有一定的光电转换效率. 其中, 化合物 **2** 电导率相对最高, 咪唑环结构的季胺化 N 原子具有相对弱的 Lewis 碱性, 降低了 N 原子和 I^- 之间的结合力, 增加了 I^- 的自由度, 由其作为电解质组成的染料敏化太阳能电池的光电转换效率最高, 其光电转换效率可达到 6.63%.

References

- Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 167.
- Dai, S.-Y.; Chen, S.-H.; Xiao, S.-F.; Shi, C.-W.; Huang, Y.;

- Kong, F.-T.; Hu, L.-H.; Pan, X.; Weng, J.; Guo, L.; Wang, K.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2005**, *26*, 1102 (in Chinese).
(戴松元, 陈双宏, 肖尚峰, 史成武, 黄阳, 孔凡太, 胡林华, 潘旭, 翁坚, 郭力, 王孔嘉, 高等学校化学学报, **2005**, *26*, 1102.)
- 3 Wu, W.-J.; Teng, X.; Li, J.; He, J.-X.; Hua, J.-L. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1455 (in Chinese).
(武文俊, 腾欣, 李晶, 贺锦香, 花建丽, 化学学报, **2009**, *67*, 1455.)
- 4 O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- 5 Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- 6 Huang, S.-Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2576.
- 7 Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Baker, R. H.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- 8 Shi, D.; Pootrakulchote, N.; Li, R.; Guo, J.; Wang, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17046.
- 9 Sapp, S. A.; Elliott, C. M.; Contado, C.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215.
- 10 Kusama, H.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol.* **2004**, *162*, 441.
- 11 Kambe, S.; Nakade, S.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2967.
- 12 Shi, C.; Daia, S.; Wang, K. J.; Pan, X.; Zen, L.; Hu, L.; Kong, F.; Guo, L. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2697.
- 13 Hara, K.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *70*, 151.
- 14 Kubo, W.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Chem. Commun.* **2002**, 374.
- 15 Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166.
- 16 Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Robin, H. B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2694.
- 17 Qing, D.; Menzies, D. B.; MacFarlane, D. R.; Batten, S. R.; Forsyth, S.; Spiccia, L.; Cheng, Y.-B.; Forsyth, M. *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 617.
- 18 Gorlov, M.; Pettersson, H.; Hagfeldt, A.; Kloo, L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3566.
- 19 Dai, S.-Y.; Xiao, S.-F.; Shi, C.-W.; Chen, S.-H.; Huang, Y.; Kong, F.-T.; Hu, L.-H.; Pan, X.; Sui, Y.-F.; Weng, J.; Wang, K.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2005**, *26*, 518 (in Chinese).
(戴松元, 肖尚峰, 史成武, 陈双宏, 黄阳, 孔凡太, 胡林华, 潘旭, 隋毅峰, 翁坚, 王孔嘉, 高等学校化学学报, **2005**, *26*, 518.)
- 20 Liang, M.; Xu, Y.-J.; Wang, X.-D.; Liu, X.-J.; Sun, Z.; Xue, S. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2092 (in Chinese).
(梁茂, 徐英军, 王旭达, 刘秀杰, 孙喆, 薛松, 化学学报, **2011**, *69*, 2092.)

(A1203022 Zhao, C.)