含苯并噻二唑的二维有机染料的合成与光伏性能研究

曹镇财 何舟 邓利军 谭松庭*

(湘潭大学化学学院 教育部环境友好化学与应用重点实验室 湘潭 411105)

摘要 通过引入烷基二噻吩苯并噻二唑窄带隙基元到 D- π -A 有机染料体系中, 设计并合成了两种二维结构的有机染料 **DD2** 和 **DH2**, 系统地研究了以烷基二噻吩苯并噻二唑基元作为侧基或桥联基元对染料敏化剂的光物理性能、电化学性能和光伏性能的影响. 含有烷基二噻吩苯并噻二唑基元的这两种染料都具有较宽的吸收光谱. 在氙灯光源(100 mW·cm⁻², AM 1.5 G)下, 基于有机染料 **DH2** 和 **DD2** 的染料敏化太阳能电池的能量转换效率分别为 1.67% 和 3.26%. 采用鹅去氧胆酸(CDCA)共吸附剂优化后, 染料 **DH2** 表现出较好的抗聚集能力, 能量转换效率几乎没有变化; 而 **DD2** 的能量转换效率提高到了 5.53%.

关键词 有机染料; 苯并噻二唑; 合成; 染料敏化太阳能电池

Synthesis and Photovoltaic Properties of Two Dimensional Organic Dyes Containing Benzothiadiazole Unit

Cao, Zhencai He, Zhou Deng, Lijun Tan, Songting*

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract By introducing the narrow band gap unit (dithiophene-benzothiadiazole) to the organic dye system, two novel organic dyes (**DD2**, **DH2**) with two-dimensional structures were designed and synthesized. The influence of dithiophene-benzothiadiazole unit acting as side chain or bridge group on the photophysical, electrochemical, and photovoltaic properties of the two dye-sensitizers was studied systematically. Two as-synthesized dyes with dithiophene-benzothiadiazole unit exhibited broad absorption spectra. Under one sun illumination (100 mW·cm⁻², AM 1.5 G), **DH2**- and **DD2**-based dye-sensitized solar cells showed the power conversion efficiencies (PCE) of 1.67% and 3.26%, respectively. With optimization of co-adsorbent chenodeoxycholic acid (CDCA), **DH2** exhibited a relatively good anti-aggregation ability. Therefore, CDCA had a negligible effect on the PCE of **DH2**-based DSSCs. However, **DD2** achieved an enhanced PCE of 5.53% after adding CDCA as co-adsorbent.

Keywords organic dyes; benzothiadiazole, synthesis; dye-sensitized solar cells

1991 年, Grätzel 等^[1]首次提出了染料敏化太阳能电池(DSSCs)的结构模型. 由于这类染料敏化太阳能电池的成本低廉, 制作工艺简单, 可设计性强, 应用潜力大, 因而引起了研究工作者的极大兴趣^[2~6]. 近年来, 该领域的研究取得了重要进展, 当前的染料敏化电池效率已高达 12.3%^[7], 这与多晶硅太阳能电池的效率已经很接近.

目前, 以 **N719**^[8], **C01**^[9], **N3**^[10], 黑染料^[11]等为代表的染料能量转换效率(PCE)均已接近甚至超过了 10%,

但它们的分子结构中含有贵金属钌(Ru), 限制了其广泛应用. 研究开发不含贵金属的有机染料成为该领域的一个重要研究方向. 三苯胺及其衍生物本身具有 3D 螺旋星型结构、优良的供电子及传输电荷的能力, 已经作为有机染料敏化剂的基元成功地应用于 DSSCs 中. 2011 年, 王鹏等^[12]设计并合成了含三苯胺结构的纯有机染料 **C219**, 最高效率达到了 10.3%. 国内一些研究组在有机染料敏化剂的合成与光伏性能研究方面也取得了较好的研究进展^[13~18]. 在有机染料的结构设计方面, 为了

* E-mail: tanst2008@163.com, Tel./Fax: 0086-731-58292207.

Received September 3, 2013; revised October 11, 2013; published online October 31, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51173154) and the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 13JJ2025).

国家自然科学基金(No. 51173154)和湖南省自然科学基金(No. 13JJ2025)资助项目.

增加锚定基团, 扩大共轭体系, 大量的研究工作开始由传统的 D- π -A 结构向复杂拓扑结构发展, 因为复杂拓扑结构可以使共轭体系增大, 同时进一步增加了分子的可设计性, 还能有效地降低分子的聚集. 近期出现了一些 Π 型结构^[19~21]和 Y 型结构^[22,23]的有机染料, Heredia 等^[24]设计合成了十字状交叉的三维结构的染料. 2012 年, Li 等^[25]设计合成了 H 型结构的染料, 复杂的空间结构有效的降低了染料的聚集, 同时获得了较高的效率.

我们^[26]曾报道了具有三苯胺-噻吩-氰基乙酸 D- π -A 体系的有机染料 **H1** 具有较好的光伏性能, 但该有机染料吸收光谱范围较窄; 为拓宽有机染料的吸收光谱, 本文将烷基二噻吩苯并噻二唑窄带隙基元作为侧基引入 D- π -A 体系中, 设计并合成了二维 T 型结构有机染料 **DD2**; 同时为了进一步扩大共轭体系, 在此基础上以烷基二噻吩苯并噻二唑为桥联基元, 设计合成了二维 H 型结构的有机染料 **DH2**(结构式见 Scheme 1), 研究和比较了烷基二噻吩苯并噻二唑基元作为侧基或桥联基元对染料敏化剂的光物理性能、电化学性能和光伏性能的影响.

1 结果与讨论

1.1 有机染料的光物理性质

图 1(a)是 3 个有机染料在氯仿稀溶液(10^{-5} mol/L)中的紫外-可见吸收光谱, **DD2** 和 **DH2** 都表现出典型的双带吸收行为, 分别出现在 300~480 和 500~650 nm 处; 其中在 300~480 nm 范围内的吸收带归属于共轭分子的 π - π^* 电子转移跃迁, 在 500~650 nm 范围内的吸收带可

以归属于电子给体和氰基乙酸电子受体之间的电荷转移(CT)^[27]. 从图 1(a)中可以看出, **DH2** 的 ICT 的最大吸收峰比 **DD2** 有着较大程度的红移, 可归因于共轭体系增大, 能隙减小. **DD2** 在 385 和 520 nm 两个吸收峰处的摩尔吸收系数分别为 6.5×10^4 和 5.7×10^4 L $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$, **DH2** 在 445 和 562 nm 两个吸收峰处的摩尔吸收系数分别为 4.0×10^4 和 6.1×10^4 L $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$. 两个有机染料的摩尔吸收系数均大于 **N719** ($\epsilon = 1.4 \times 10^4$ L $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$)^[28], 这表明它们均有较强的光吸收能力. 有机染料 **DD2** 和 **DH2** 与我们之前报道的染料 **H1** 相比^[26], 吸收峰都有明显的红移和加宽, 摩尔吸收系数也有 2~4 倍的增加, 表明烷基二噻吩苯并噻二唑窄带隙基元有效地改善了有机染料对光的吸收能力.

表 1 有机染料 **DD2**, **DH2** 和 **H1** 的光物理性能

Table 1 Photophysical properties of the organic dyes **DD2**, **DH2** and **H1**

Dyes	λ_{abs}^a /nm [ϵ /(L $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$)]	λ_{em}^b /nm
DD2	385 (6.5×10^4) 520 (5.7×10^4)	685
DH2	445 (4.0×10^4) 562 (6.1×10^4)	695
H1	484 (2.6×10^4) 363 (1.3×10^4)	645

^a The maximum absorption in CHCl₃ solution (10^{-5} mol/L). ϵ is the molar absorption coefficient at maximum absorption. ^b The maximum emission peak in CHCl₃ solution (10^{-5} mol/L).

我们还测试了有机染料在薄膜上的 UV-Vis 吸收光谱, 如图 1(b)所示. 从图中可以看出, 有机染料 **DH2** 和 **DD2** 在固体膜中的吸收范围相对于溶液中的都有一定程度的红移, 这是由于染料分子存在 J-型聚集的缘故^[29].

图1 有机染料 DD2, DH2 和 H1 的 UV-Vis 光谱

Figure 1 UV-Vis absorption spectra of organic dyes DD2, DH2 and H1
(a) In CHCl_3 solution and (b) on TiO_2 film

1.2 有机染料的电化学性质

为了研究有机染料分子的电荷注入和还原再生能力,我们以二氯甲烷为溶剂,四丁基六氟磷酸铵(TBAP)为电解质,利用循环伏安法(CV)测定了 DH2 和 DD2 的电化学性质,所得循环伏安曲线如图 2 所示.以二茂铁(Fc/Fc^+)为内标,其氧化还原电位为 0.63 V (vs. NHE),图 2 中有机染料第一氧化电位与二茂铁(Fc/Fc^+)的电位差,再加上二茂铁(Fc/Fc^+)的氧化电位 0.63 V (vs. NHE),即为染料激发态相对于标准氢电极(NHE)的氧化电位 E_{ox} .染料激发态氧化电势 E_{ox}^* 与 E_{ox} 满足以下关系:

$$E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0} \quad (1)$$

E_{0-0} 是指染料的基态跃迁能,它是根据染料在溶液中的归一化紫外-可见吸收光谱和荧光光谱交叠处的波长 λ_{int} 计算得到的.然后,可以根据上述公式计算得到染料的 E_{ox}^* ,两种有机染料的电化学数据见表 2.从表 2 中可以看到,一方面,染料 DD2 和 DH2 的 E_{ox}^* 分别为 -1.05 和 -0.89 V,均比 TiO_2 的导带能级(-0.50 V vs. NHE)小得多,这表明所合成的 2 种有机染料的激发态电子能迅速注入到 TiO_2 导带,并且从电子注入能力(ΔG_{inj})来看,DD2 更有利于电子的传输.另一方面,染料 DD2 和 DH2 的 E_{ox} 分别为 0.97 和 0.95 V,均比 I^-/I_3^- 的氧化电位(0.5 V vs. NHE)要大很多,即 ΔG_{reg} 较大,这说明氧化态染料分子可被电解质溶液中的 I^- 有效地还原再生.综上所述,两种有机染料均能有效的作为染料敏化剂应用于

DSSCs 中,且 DD2 的能级更合适,有可能获得更高的光电转换效率.

图2 有机染料 DD2, DH2 和二茂铁的循环伏安曲线

Figure 2 Cyclic voltammogram of organic dyes DD2, DH2 and ferrocene

Scan conditions: Pt electrodes for work and counter electrode, calomel electrode for reference electrode, and a scan rate of 100 mV/s, ferrocene as inner reference

1.3 有机染料的光伏性能

我们测试了 2 个有机染料敏化剂(DH2 和 DD2)应用于 DSSCs 的光伏性能.图 3a 是基于二个染料敏化剂所制得 DSSC 器件的入射单色光子-电子转化效率 (IPCE) 与波长关系曲线.从图中可以看出,几乎在整个可见光区,DD2 的 IPCE 值都比 DH2 高,意味着染料 DD2 的短

表 2 有机染料 DD2 和 DH2 的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of organic dyes DD2 and DH2

Dye	$\lambda_{\text{int}}^a/\text{nm}$	E_{0-0}^b/eV	$E_0/\text{V vs. NHE}$	$E_{\text{ox}}^c/\text{V vs. NHE}$	$\Delta G_{\text{inj}}^d/\text{eV}$	$\Delta G_{\text{reg}}^e/\text{eV}$
DD2	614	2.02	0.97	-1.05	-0.55	-0.47
DH2	673	1.84	0.95	-0.89	-0.39	-0.45

^a Determined from the intercept of the normalized absorption and emission spectra. ^b Bandgap, $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{int}}$. ^c Excited-state oxidation potentials approximated from E_{ox} and E_{0-0} (vs. NHE). $E_{\text{ox}}^* = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$. ^d Driving forces for electron injection from the dye excited singlet state (E_{ox}^*) to the conduction band of TiO_2 (-0.5 V vs. NHE). $\Delta G_{\text{inj}} = E_{\text{ox}}^* - (-0.5 \text{ V})$. ^e Driving forces for regeneration of the dye radical cation (E_{ox}) by I^-/I_3^- redox couple (0.5 V vs. NHE). $\Delta G_{\text{reg}} = 0.5 \text{ V} - E_{\text{ox}}$.

表 3 基于有机染料 DD2 和 DH2 的 DSSCs 的光伏性能

Table 3 Photovoltaic performance of DSSCs based on dyes DD2 and DH2

Dye	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	PCE/%	Adsorbed amount of dye/ $(10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2})$
DD2	7.39	0.65	0.68	3.26	2.07
DD2+CDCA	12.20	0.64	0.71	5.56	—
DH2	4.23	0.55	0.72	1.67	0.95
DH2+CDCA	4.02	0.55	0.69	1.53	—

图 3 基于有机染料 DD2 和 DH2 的 DSSCs 的(a) IPCE 曲线和(b) J - V 曲线Figure 3 IPCE curve (a) and J - V curve (b) of DSSCs sensitized by organic dyes DD2 and DH2

路电流 J_{sc} 将会比较高. 同时, 与它们的 UV-Vis 光谱图相对应, DH2 的 IPCE 光谱比 DD2 稍有的拓宽. 图 3b 是在 AM1.5 模拟太阳光($100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)照射下基于染料 DH2 和 DD2 的 DSSCs 的 J - V 曲线, 相应的光伏性能数据列于表 3 中. 电池的 J_{sc} 值与其 IPCE 曲线的积分面积有直接的关系^[30], IPCE 曲线积分面积越大, J_{sc} 值越大. 从 DH2 和 DD2 的 IPCE 测试结果可知, DD2 在紫外和可见光范围的 IPCE 曲线积分面积相对较大, 因此应当具有更高的 J_{sc} 值. 从表 3 中我们可以看到 DD2 的 J_{sc} 值要明显高于 DH2, 这一结果与上述染料的 IPCE 测试结果相符.

在相同的测试条件下, 基于有机染料 DD2 和 DH2 的 DSSCs 的能量转换效率值(PCE)分别为 1.67% 和 3.26%, DD2 的能量转换效率要明显高于 DH2. 这一结果是由于 DD2 具有更高的开路电压与短路电流所致. 究其原因, 可能来自两方面: 首先, 开路电压与染料的能级有关; DD2 相比 DH2, 其激发态氧化电势 E_{ox}^* 与 TiO_2 导带能级差更大, 更有利于电子向 TiO_2 的注入, 因而具有更高的开路电压^[31,32]. 其次, 电池的短路电流在一定程度上受染料吸附量的影响^[33], 两染料的摩尔吸光系数相当, 但从表 3 可以看出 DD2 的吸附量明显高于 DH2. 很大程度上解释了 DD2 短路电流较高的原因. DH2 的吸附量较低是由于多引入一个三苯胺结构后, 分子的空间位阻增大, 影响了分子在 TiO_2 纳米晶膜上的吸附.

加入共吸附剂 CDCA 优化后, DD2 的能量转换效率

进一步增加至 5.56%, 而 DH2 反而稍有下降. 对于 DD2, 共敏化剂的加入使短路电流大幅提高, 说明共敏化剂抑制了染料的聚集, 从而能够更有效的实现激子的分离和电荷的有效传输. 而对于 DH2, 分子空间结构复杂, 分子中有两个非平面的三苯胺结构, 空间位阻大, 本身有效地抑制了染料的聚集, 加入 CDCA 后没有明显的变化也说明了这一点.

2 总结

将烷基二噻吩-苯并噻二唑作为侧基或桥联基元引入到三苯胺类 D- π -A 有机染料体系中, 设计并合成了两种二维结构有机染料敏化剂 DD2 和 DH2, 并研究比较了其光物理、电化学和光伏性能. 研究表明, 引入烷基二噻吩-苯并噻二唑基团后, 两种染料都具有较宽的吸收光谱和高摩尔吸收系数, 有利于电池效率的提高. 其中 T 型染料 DD2 的能量转换效率通过加入共吸附剂 CDCA 优化后达到 5.56%, 而具有 H 型二维结构的染料 DH2 能量转换效率稍低. 这是因为, 与 DD2 相比, DH2 虽然具有较大的共轭结构, 导致光谱红移, 有利于光的吸收, 但随着分子体积变大, 分子的空间位阻增大, 降低了染料在 TiO_2 膜上的吸附量, 从而使效率有所降低.

3 实验部分

3.1 主要仪器及试剂

核磁共振光谱在 Bruker ARX400 (400 MHz)核磁共

振仪上进行, 质谱在 Brucker Autoflex III 型飞行时间质谱仪上进行, 红外光谱和紫外-可见光谱采用 PE 公司的 Spectra One 型红外光谱仪和 PE Lamda 25 型紫外可见光谱仪测试, 氧化还原电位采用 EG&G Princeton Applied Research Model 273 型电化学工作站测定, 电池的 J-V 曲线和入射单色光子-电子转化效率(IPCE)使用 Keithley 2602 和 Zolix Omni- λ 150 单色仪进行测量。

试剂均为市售分析纯或化学纯, *N,N*-二甲基甲酰胺用氢化钙回流处理, 四氢呋喃用钠丝回流, 然后常压蒸馏, 其它试剂未经进一步提纯。5-[7-(5-溴-4-己基-2-噻吩基)-苯并[1,2,5]噻二唑-4-基]-3-己基-2-噻吩基甲醛(**1**)^[34], 2-(三丁基锡基)-5-甲基噻吩(**2**)^[35], 5-溴-3-(二乙基-磷酸酯-甲基)-噻吩(**4**)^[36], 频哪醇-[4-(*N,N*-二对甲苯胺基)-1-苯基]硼酸酯(化合物 **6**)^[28], 4,7-二(4-己基噻吩-2-基)苯并噻二唑(**9**)^[36]根据文献合成。

3.2 有机染料敏化剂的合成

有机染料敏化剂 **DD2** 和 **DH2** 的合成路线如 Scheme 2 所示。

3.2.1 5-[7-(5-(5-甲基-2-噻吩基)-4-己基-2-噻吩基)-苯并[1,2,5]噻二唑-4-基]-3-己基-2-噻吩基甲醛(**3**)的合成

向 100 mL 三口瓶中依次加入化合物 **1** (0.70 g, 1.20 mmol), 化合物 **2** (0.71 g, 1.83 mmol) 和甲苯 (50 mL), 抽真空, 向反应体系通氩气 30 min, 接着向反应瓶中加入 0.1 g 的 Pd(PPh₃)₄, 继续通氩气 3.5 h 然后将整个反应体系的温度升至 98 °C, 反应 3 d。待体系冷却至室温, 向体系中加入 50 mL 蒸馏水, 再用二氯甲烷萃取三次, 水洗三次, 用无水硫酸镁干燥过夜, 蒸干溶剂, 粗产物用 [*V*(石油醚) : *V*(二氯甲烷) = 1 : 1] 为洗脱剂过硅胶柱, 蒸发溶剂并真空干燥后得红褐色固体 0.65 g, 产率 85%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 10.10 (s, 1H, CHO), 8.06 (d, *J* = 4 Hz, 1H, phenyl-H), 8.03 (d, *J* = 4 Hz, 1H, phenyl-H), 7.95~7.97 (s, 1H, thienyl-H), 7.84~7.86 (s, 1H, thienyl-H), 7.04~7.05 (s, 1H, thienyl-H), 6.76 (s, 1H, thienyl-H), 3.02 (t, *J* = 14 Hz, 2H, CH₂), 2.83 (t, *J* = 12 Hz, 2H, CH₂), 2.54 (s, 3H, CH₃), 1.71~1.79 (m, 4H, CH₂), 1.34~1.43 (m, 12H, CH₂), 0.91 (t, *J* = 12 Hz, 6H, CH₃)。

3.2.2 2-溴-3-[2-[5-[7-(5-(5-甲基-2-噻吩基)-4-己基-2-噻吩基)-苯并[1,2,5]噻二唑-4-基]-3-己基-2-噻吩基]亚乙烯基]噻吩(**5**)的合成

在 50 mL 的单口瓶中, 依次加入化合物 **3** (0.63 g, 1.06 mmol), 化合物 **4** (0.33 g, 1.06 mmol) 和 15 mL 新蒸的 THF。然后, 在氩气保护和冰浴条件下向单口瓶中逐滴滴加 15 mL 溶有叔丁醇钾 (0.21 g, 2.12 mmol) 的 THF 溶液。室温反应 5 h 缓慢升温 50 °C 回流 1 d, 待反

应体系冷却至室温, 接着用二氯甲烷萃取 3 次, 有机相用蒸馏水洗涤, 并用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋干溶剂后得到粗产物, 粗产物用 [*V*(石油醚) : *V*(二氯甲烷) = 1 : 1] 作洗脱剂进行硅胶柱层析纯化后得深褐色固体 0.52 g, 产率 65%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.98 (d, *J* = 4 Hz, 2H, phenyl-H), 7.83 (d, *J* = 8 Hz, 2H, thienyl-H), 7.22 (d, *J* = 15 Hz, 2H, thienyl-H), 7.16 (s, 1H, thienyl-H), 6.2 (d, *J* = 14 Hz, 2H, CH), 6.75 (s, 1H, thienyl-H), 2.82 (t, *J* = 15 Hz, 2H, CH₂), 2.74 (t, *J* = 15 Hz, 2H, CH₂), 2.53 (s, 3H, CH₃), 1.70~1.73 (m, 4H, CH₂), 1.25~1.42 (m, 12H, CH₂), 0.91 (t, *J* = 12 Hz, 6H, CH₃)。

3.2.3 (*E*)-4-(3-(2-(3-己基-5-(7-(5'-甲基-3-己基-[2,2'-二噻吩]-5-基)苯并[1,2,5]噻二唑-4-基)噻吩-2-基)亚乙烯基)噻吩-2-基)-*N,N*-二对甲苯基胺(**7**)的合成

向 100 mL 三口瓶中依次加入化合物 **5** (0.48 g, 0.64 mmol), 化合物 **6** (0.31 g, 0.77 mmol), 30 mL 新蒸的甲苯, 5 mL (2 mol/L) K₂CO₃ 水溶液, 在氩气保护下, 加入 100 mg 的 Pb(PPh₃)₄ (0.08 mmol), 升温至 100 °C 反应 72 h 后停止反应, 再将混合物倒入 50 mL 蒸馏水中, 接着用二氯甲烷萃取, 水洗二氯甲烷层, 无水硫酸镁干燥有机层, 之后旋转蒸发溶剂, 粗产物用体积比为 1 : 3 的石油醚/二氯甲烷作为淋洗剂进行硅胶柱层析, 得深褐色固体 0.49 g, 产率 81%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.98 (d, *J* = 4 Hz, 2H, phenyl-H), 7.80 (d, *J* = 8 Hz, 2H, thienyl-H), 7.38 (d, *J* = 5 Hz, 2H, thienyl-H), 7.14 (s, 1H, thienyl-H), 7.34 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH), 7.09 (d, *J* = 10 Hz, 12H, phenyl-H), 6.75 (d, *J* = 2 Hz, 1H, thienyl-H), 2.82 (t, *J* = 16 Hz, 2H, CH₂), 2.73 (t, *J* = 15 Hz, 2H, CH₂), 2.53 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 6H, CH₃), 1.69~1.73 (m, 4H, CH₂), 1.34~1.42 (m, 12H, CH₂), 0.90 (t, *J* = 12 Hz, 6H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 144.97, 141.97, 140.30, 139.96, 134.42, 133.05, 130.77, 130.57, 130.19, 125.99, 125.89, 125.70, 125.35, 125.15, 123.83, 122.55, 121.65, 120.51, 31.72, 31.70, 30.93, 30.63, 29.69, 29.50, 29.31, 29.17, 28.67, 22.65, 20.86, 15.32, 14.09; MALDI-TOF MS calcd for C₅₇H₅₇N₃S₅ (M+H)⁺: 944.323, found 944.319。

3.2.4 (*E*)-5-[4-(二对甲苯基胺基)苯基]-4-(2-(3-己基-5-(7-(3-己基-5'-甲基-[2,2'-二噻吩]-5-基)苯并[1,2,5]噻二唑-4-基)噻吩-2-基)亚乙烯基)噻吩-2-基]亚乙基噻吩-2-基)噻吩(**8**)的合成

在氩气保护和室温条件下, 于 100 mL 两口瓶中注入溶解在 27 mL 新蒸 1,2-二氯乙烷中的化合物 **7** (0.40 g, 0.42 mmol), 然后在冰浴下分别加入 DMF (0.33 mL, 4 mmol) 和 POCl₃ (0.22 mL, 2.4 mmol)。继续搅拌 5 min, 升温至 85 °C, 继续反应 12 h。冷至室温后, 加入 50 mL

Scheme 2

饱和醋酸钠溶液水解 1 h, 混合液用二氯甲烷萃取, 并用水洗涤三次, 有机相再用无水硫酸镁干燥 12 h. 过滤后旋转蒸发溶剂, 用[V(石油醚): V(二氯甲烷)=1:1]作淋洗剂过硅胶柱, 得到紫色固体(0.2 g, 产率 48.5%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.68 (s, 1H, CHO), 8.05 (s, 1H, thienyl-H), 7.97 (s, 2H, thienyl-H), 7.75 (d, $J=8$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.64 (d, $J=9$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 7.42 (d, $J=8$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 7.21 (d, $J=10$ Hz, 2H,

29.13, 28.67, 24.84, 22.62, 22.58, 20.79, 20.75, 14.09, 14.03. FT-IR (KBr) ν : 1637 (C=O), 997 (*trans*-vinylene) cm^{-1} ; MALDI-TOF MS calcd for $\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_5$, 1282.440; found 1282.610. Anal calcd for $\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_5$: C 74.85, H 5.81, N 4.36, S 12.49; found C 74.76, H 5.87, N 4.34, S 12.56.

3.2.10 DH2 的合成

合成方法与 DD2 类似, 将投料改为化合物 13 (0.25 g, 0.20 mmol), 0.2 g 氰基乙酸, 30 mL 新蒸乙腈和 10 mL 三氯甲烷, 0.5 mL 哌啶, 50 mL 0.1 mol/L HCl 溶液. 以 [V(二氯甲烷): V(石油醚) = 10:1] 为洗脱剂用硅胶柱层析, 最后得到紫黑色固体 0.17 g, 产率 61.6%. m.p. 104~106 °C; ^1H NMR ((CD_3) $_2\text{SO}$, 400 MHz) δ : 8.26 (s, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.66 (d, $J=6$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J=9$ Hz, 8H), 7.25 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J=8$ Hz, 8H), 6.80 (d, $J=8$ Hz, 4H), 6.73 (d, $J=9$ Hz, 8H), 2.71 (t, $J=15$ Hz, 4H), 2.15 (s, 12H), 1.40~1.48 (m, 4H), 1.27~1.33 (m, 12H), 0.92 (t, $J=12$ Hz, 6H); MALDI-TOF MS calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_5$ (M + H) $^+$: 1417.460, found 1417.641. Anal calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_5$: C 72.85, H 5.40, N 5.93, S 11.31; found C 72.78, H 5.46, N 5.88, S 11.38.

3.3 染料吸附量的测量

将吸附了有机染料的纳米晶 TiO_2 薄膜电极浸泡在 5 mL, 0.5 mol/L 的 NaOH 乙醇/蒸馏水溶液中(乙醇和蒸馏水的体积比为 1:1), 由于在碱性条件下, 染料分子与 TiO_2 表面形成的酯键会发生水解, 吸附在电极表面的有机染料会从 TiO_2 上脱附下来, 溶解于脱附液中. 浸泡 12 h 后, 采用紫外-可见分光光度计在室温下测量染料脱附液的吸收光谱, 通过测量脱附液在某一波长的吸光度来计算纳米晶 TiO_2 薄膜电极的染料吸附量 c (mol $\cdot\text{cm}^{-2}$). 染料的吸附量依式(1)计算:

$$c = \frac{AV}{\varepsilon S} \quad (1)$$

其中 c 为染料的吸附量(mol $\cdot\text{m}^{-2}$), S 为电极表面涂覆有 TiO_2 薄膜区域的面积(cm^2), A 为脱附液的吸光度, V 为脱附液的体积(L), ε 为染料在脱附液中的摩尔消光系数.

3.4 染料敏化太阳能电池器件的制备和光伏性能测试

TiO_2 胶体 A, B 的制备参考文献[37], 将含氟的氧化锡导电玻璃(FTO)清洗干净后, 置于 0.04 mol/L 的 TiCl_4 水溶液中 70 °C 保温 30 min, 取出用蒸馏水和无水乙醇依次冲洗后, 置于马弗炉中 450 °C 下煅烧 30 min. 在处理好导电玻璃上用玻璃棒刮涂一层 10~15 μm TiO_2 胶体 A, 待干燥后继续刮涂一层 4~6 μm 的 TiO_2 胶体 B, 然后置于马弗炉中在 450 °C 下煅烧 30 min, 用 40

mmol/L 的 TiCl_4 水溶液 70 °C 处理 30 min, 再次在 450 °C 下煅烧 30 min, 待冷却到 80 °C 时将其浸入到含有 0.5 mmol/L 染料的溶液中, 室温避光浸泡 12 h 后取出, 用无水乙醇冲洗后烘干, 在浸泡有染料的电极表面滴加液态电解质, 以铂片作为对电极组装成染料敏化太阳能电池器件, 电解质组成为 0.5 mol/L LiI, 0.05 mol/L I_2 , 0.5 mol/L TBP, 0.6 mol/L 1-甲基-3-己基咪唑碘(MHII)的 3-甲氧基丙腈溶液.

光伏测试采用 500 W 氙灯与 AM 1.5G 滤光片组合作为模拟太阳光的白光光源, 在 100 mW/ cm^2 光强下测试其光伏性能, 电池有效光照面积为 0.196 cm^2 , J - V 曲线和 IPCE 使用 Keithley 2602 和 Zolix Omni- λ 150 单色仪进行测量, 并通过计算机进行控制.

References

- [1] O'Regan, B.-C.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 335, 7377.
- [2] Wang, J.-W.; Li, Y.; Xu, Y.-L.; Li, Y.; Shen, K.-H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1278 (in Chinese).
(王纪伟, 李莹, 徐艳玲, 李杨, 申凯华, 化学学报, **2012**, 70, 1278.)
- [3] Mao, L.; 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.)
- [4] Feng, X.-M.; Huang, X.-W.; Tan, Z.; Zhao, B.; Tan, S.-T. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 653 (in Chinese).
(冯小明, 黄先威, 谭卓, 赵斌, 谭松庭, 化学学报, **2011**, 69, 653.)
- [5] He, J.-J.; Chen, S.-X.; Wang, T.-T.; Zeng, H.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 472 (in Chinese).
(何俊杰, 陈舒欣, 王婷婷, 曾和平, 有机化学, **2012**, 32, 472.)
- [6] Wang, Z.-Y.; Wang, R.-Y.; Fu, N.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 415 (in Chinese).
(王振宇, 王如勇, 傅南雁, 有机化学, **2011**, 31, 415.)
- [7] Yella, A.; Lee, H.; Tsao, H.-N.; Yi, C.; Chandiran, A.-K.; Nazeeruddin, M.-K.; Diau, E.-W.; Yeh, C.; Zakeeruddin, S.-M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, 334, 629.
- [8] Nazeeruddin, M.-K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16835.
- [9] Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S.-M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10720.
- [10] Wang, Q.; Ito, S.; Grätzel, M.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Bessho, T.; Imai, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25210.
- [11] Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, L638.
- [12] Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1915.
- [13] Cai, S.; Hu, X.; Zhang, Z.; Su, J.; Li, X.; Islam, A.; Han, L.; Tian, H. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 4763.
- [14] Feng, Q.; Jia, X.; Zhou, G.; Wang, Z. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7445.
- [15] Liu, B.; Liu, Q.; You, D.; Li, X.; Naruta, Y.; Zhu, W. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 13348.

- [16] Li, L.; Hao, Y.; Yang, X.; Zhao, J.; Tian, H.; Teng, C.; Anders, H.; Licheng, S. *ChemSusChem*. **2011**, *4*, 609.
- [17] Tang, X.; Wang, Y.-X. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 193 (in Chinese). (唐笑, 汪禹汛, 化学学报, **2013**, *71*, 193.)
- [18] Huang, X.-W.; Deng, J.-Y.; Xu, L.; Shen, P.; Zhao, B.; Tan, S.-T. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1604 (in Chinese). (黄先威, 邓继勇, 许律, 沈平, 赵斌, 谭松庭, 化学学报, **2012**, *70*, 1604.)
- [19] Abboto, A.; Leandri, V.; Manfredi, N.; De Angelis, F.; Pastore, M.; Yum, J.; Nazeeruddin, M.-K.; Grätzel, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 6195.
- [20] Sirohi, R.; Kim, D.-H.; Yu, S.; Lee, S.-H. *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 1132.
- [21] Park, S.-S.; Won, Y.-S.; Choi, Y.-C.; Kim, J.-H. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3732.
- [22] Yen, Y.; Chen, W.; Hsu, C.; Chou, H.; Lin, J.-T.; Yeh, M.-P. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4930.
- [23] Ji, Z.; Natu, G.; Huang, Z.; Wu, Y. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2818.
- [24] Heredia, D.; Natera, J.; Gervardo, M.; Otero, L.; Fungo, F.; Lin, C.; Wong, K. *Org. Lett.* **2009**, *12*, 12.
- [25] Li, Q.; Shi, J.; Li, H.; Li, S.; Zhong, C.; Guo, F.; Peng, M.; Hua, J.; Qin, J.; Li, Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6689.
- [26] Jiang, S.-H.; Zhou, W.-P.; Tan, Z.; Shen, P.; Zhao, B.; Tan, S.-T. *Sci. Sin. Chim.* **2011**, *41*, 982 (in Chinese). (蒋生辉, 周维平, 谭卓, 沈平, 赵斌, 谭松庭, 中国科学, **2011**, *41*, 982.)
- [27] Wu, W.; Hua, J.; Jin, Y.; Zhan, W.; Tian, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 63.
- [28] Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459.
- [29] Chen, R.; Yang, X.; Tian, H.; Wang, X.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007.
- [30] Tachibana, Y.; Hara, K.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2527.
- [31] O'Regan, B.-C.; López-Duarte, I.; Martínez-Díaz, M.-V.; Forneli, A.; Alberio, J.; Morandeira, A.; Palomares, E.; Torres, T.; Durrant, J.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2906.
- [32] O'Regan, B.-C.; Walley, K.; Juozapavicius, M.; Anderson, A.; Matar, F.; Ghaddar, T.; Zakeeruddin, S.-M.; Klein, C.; Durrant, J.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3541.
- [33] Jena, A.-K.; Bhargava, P. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2655.
- [34] Gu, Z.; Deng, L.; Luo, H.; Guo, X.; Li, H.; Cao, Z.; Liu, X.; Li, X.; Huang, H.; Tan, Y.; Pei, Y.; Tan, S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3848.
- [35] Sasaki, K.; Tokuda, O.; Hirota, T.; Luo, J.; Castle, R.-N. *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 847.
- [36] Zhang, S.; Guo, Y.; Fan, H.; Liu, Y.; Chen, H.; Yang, G.; Zhan, X.; Liu, Y.; Li, Y.; Yang, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2009**, *47*(20), 5498.

(Li, L.; Lu, Z.)