卟啉敏化太阳能电池研究进展

顾承志^{a,b} 孟舒献^a 冯亚青^{*,a,c}^(a) 天津大学化工学院 天津 300072)^(b) 石河子大学化学化工学院 石河子 832000)^(c) 天津化学与化工协同创新中心 天津 300072)

摘要 由于自然界中光合作用的核心结构是卟啉, 其具有良好的光、热和化学稳定性, 在过去的二十年中卟啉染料敏化太阳能电池研究获得了极大的关注, 2014 年卟啉染料光电转换效率突破了 13%, 成为新的基准效率。以光电性能为主线, 从分子工程设计角度出发, 系统性地总结了应用于敏化太阳能电池的不同结构卟啉染料性能的研究进展。

关键词 染料敏化太阳能电池; 卟啉; 分子工程设计; 光电性能

Progress of Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells

Gu, Chengzhi^{a,b} Meng, Shuxian^a Feng, Yaqing^{*,a,c}^(a) School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000)^(c) Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072)

Abstract As a core structure of nature photosynthesis, porphyrin has good light, thermal and chemical stability. In the past two decades, porphyrin based dye-sensitized solar cells (DSSC) has attracted much attention relevant to global environmental issues. Up to date, they exhibit the best performance with a benchmark efficiency of 13% reported in 2014 for dye-sensitized solar cells. The progress of porphyrins and their derivatives applied in DSSC from the point of view of molecular engineering design correlated with photovoltaic performance is systematically summarized.

Keywords dye-sensitized solar cells; porphyrin; molecular engineering design; photovoltaic performance

化石能源的不可持续性, 并且由化石能源过度消耗所导致的环境持续性恶化, 使得开发低价、高效太阳能光伏技术成为全球广泛关注的焦点^[1,2]。相较传统的结构刚性、制造工艺复杂、上游制造环境危害巨大的硅太阳能电池, 由瑞士联邦理工学院 Grätzel 教授建立的染料敏化纳米晶太阳能电池—染料敏化太阳能电池(DSSC)(又称 Grätzel 电池)成为最有希望的光伏技术之一^[3,4]。

自 1991 年 Grätzel 研究组^[5]在 Nature 上报道的首个三核联吡啶钌染料, 短短两年后, Grätzel 研究组^[6]报道了一个光电转换效率达到了 11.03%染料, 俗称“红染料”N3。以后的十年间, 主要是 Grätzel 研究组为使联吡啶钌染料在太阳光谱中有更宽的吸收以及解决热稳定问题, 在 N3 的基础上进一步修饰, 几个光电转换效率

接近或超过 10%著名染料相继问世, 他们是 N749: Black dye^[7](光电转换效率 $\eta = 11.1\%$, 2001 年)、Z907^[8~11]($\eta = 9.5\%$, 2002 年)、N719^[12]($\eta = 11.18\%$, 2005 年)以及 C106^[13,14]($\eta = 11.7\%$, 2010 年)。随着这几个染料在染料敏化太阳能电池研究中广泛应用, 人们对染料敏化纳米晶半导体太阳能电池的工作原理也有了较深的理解。追逐上述著名的 5 个联吡啶钌配体染料的结构修饰思路, 众多结构多样的染料被合成并进行光电性能研究, 其目的是寻求高摩尔消光系数和高稳定性的染料敏化剂。研究思路被借鉴到其它类型的不含金属的有机敏化染料中, 形成了二十年来染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池研究热潮。报道 DSSC 文献超过 1000 篇以上, 但是光电转换效率停滞不前, 除了联吡啶钌配体染料, 其

* E-mail: yqfeng@tju.edu.cn

Received December 11, 2014; revised January 5, 2015; published online February 2, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21076147, 21476162) and the National International S&T Cooperation Foundation of China (No. 2012DFG41980).

国家自然科学基金(Nos. 21076147, 21476162)、国家国际科技合作专项(No. 2012DFG41980)资助项目。

它的有机染料的光电转换效率鲜有超过 10%, 以致于英国巴斯大学的 Peter 等^[15]提出这样尖锐的问题“*The Grätzel Cell: Where Next?*”. 虽然基于联吡啶钌 DSSC 在理论上以及实验室应用上有极大进展, 但钌金属稀有、价高并且可能泄漏引起一系列的环境问题, 以及联吡啶钌染料的规模制备问题, 限制了其实际应用, 人们不得不寻求更安全、更经济的光敏染料^[16a,16b].

地球上直接利用太阳能进行光电化学能转换的生物途径就是光合作用, 而这些生命体中光反应中心的核心结构都含有金属镁配位的卟吩核结构(图 1).

图 1 卟吩、类卟吩和卟啉结构

Figure 1 Structures of porphine, porphine-type and porphyrin

卟吩核结构的 β 位和中位(*meso*)被其它的基团修饰后就构成了卟啉化合物, 因此卟啉是一类由 4 个吡咯环通过次甲基相连形成的具有大 π 电子的芳香共轭大环化合物, 是一类非常重要的电子给体, 卟啉自身由于大的环电流, 因而导电性能很差, 一旦和金属配位后就成为了有机半导体, 构成其具有光导性的基本条件. 其中心的氮原子与金属原子配位形成 1:1 金属卟啉配合物. 卟啉化合物及其金属配合物常常在可见光区 400~450 nm 附近有强烈的光谱响应以及 550~650 nm 附近有中等强度的吸收, 具有良好的光、热和化学稳定性; 卟啉结构的 8 个 β 位和 4 个中位(*meso*)可供官能团化, 为精细调控卟啉染料的光学、电化学、光伏性质提供了广阔的空间^[17a,17c]. 考虑到叶绿素的结构, 卟啉衍生物自然而然作为一类极具潜力、环境友好的光电转换材料成为国际上人们研究的热门领域^[18a,18b,19,20a,20b].

2 国内外研究现状

1993 年, Grätzel 研究组^[21]首次报道了一个衍生于叶绿素结构的铜卟啉 IX 染料(图 2), 其光电转换效率只有

2.6%, 而此时 N3 染料的光电转换效率已达到 11%.

图 2 铜卟啉 IX 的结构

Figure 2 The structure of Cu mesoporphyrin IX

在随后的 10 年中卟啉染料进展缓慢, 直到 2004 年, Officer, Grätzel 及合作者^[22]报道了一个锌卟啉染料, 其结构特点是, 卟啉的 β 位通过反式乙烯基苯基与羧基相连, 其光电转换效率达到 4.8%, 一年后同一个组^[23]仅仅在羧基的 α -位增加一个氰基, 其光电转换效率提高到 5.8%; 2007 年他们^[24]继续对上述卟啉结构修饰, 通过多增加一个乙烯基以及把氰基替换成羧基得到的锌卟啉染料, 其光电转换效率可达 7.1%. 如图 3 所示, 众所周知联吡啶钌染料的吡啶环和叶绿素卟啉环上的 β 位都有亲水性的极性基团羧基, 并且羧基越多越好, 后来很多其它有机小分子或者聚合物的研究也表明了同样的结果^[25]. 对于染料敏化太阳能电池, 极性基团是非常必要的, 常常把这类基团称作“锚”基团, 其作用不仅仅是锚定在纳米晶二氧化钛上, 更重要的意义在于扮演一个电子受体, 否则就不可能发生电荷分离. 给电子基团和“锚”定基团之间通过刚性的大 π 桥和桥接基团如乙烯基、乙炔基、苯乙烯基(乙烯基苯基)、苯乙炔基(乙炔基苯基)等相连, 并且桥接基团的共轭键重复数目或者说链长短都会对光电能量转换效率产生重大影响^[26]. 锌卟啉分子的性能研究明确了从卟啉的 β 位出发设计 D- π -A (Donor- π -Acceptor: 电子给体- π 桥-电子受体)结构体系为后来卟啉染料的设计奠定了基础.

图 3 Grätzel 设计的桥接基团在卟啉 β 位的染料结构

Figure 3 Porphyrin dye with linkers at β -positions by Grätzel group

国内湘潭大学谭松庭研究组^[27]把噻吩基团引入到桥接基团, 获得一个光电转换效率达 5.14% 的染料. 张宪玺、Nazeeruddin 和 Grätzel 等^[28]合作, 用密度泛函理论(DFT)计算了 D- π -A 体系中卟吩核上连有 NH₂、OH、CH₃、F、SH 等取代基相应染料分子的基态能量及光谱性质, 计算结果表明: NH₂、OH、CH₃ 等取代基能明显降低分子的 HOMO-LUMO 带宽, 显著增强吸收红移, 以及好的前线轨道空间分布, 理论计算结果为其后的卟啉结构修饰提供了新的思路.

经过几年的努力, 卟啉染料敏化太阳能电池取得了一定的进展, 但是相对于联吡啶染料来说, 光电性能还有较大的差距, 人们普遍认为卟啉染料自身的光吸收范围窄问题可能是一个主要方面. 叶绿素由于卟啉的 *meso* 位与 β 位存在并环的结构特点而有较宽的吸收. 从 2007 年起 Imahori 等^[29-32]陆续把卟啉 *meso* 位与 β 位并环结构修饰思路引入到卟啉敏化太阳能电池中(图 4), 虽然这些 π 电子扩展卟啉染料吸收变宽了, 但是相应的光电转换效率并没有显著提升, 一个原因, π 电子扩展导致卟啉聚集加剧, 从而抑制光子吸收, 另外卟啉染料分子的尺寸增大降低了其在纳米 TiO₂ 多孔膜上的吸附, 由于吸附染料分子的减小, 光子的吸收也相应减少了, 从而对其光电转换效率产生重大影响^[33,34].

图 4 Imahori 使用卟啉的结构

Figure 4 The porphyrin dye by Imahori group

我们课题组^[35a-35e]在研究卟啉方法学的同时也设计了系列卟啉 η 位耦合的染料(图 5)以及简单的 Trans-AB-卟啉染料, 相应的光电性能证实了卟啉染料分子尺寸对其效率的影响.

我们采取不对称卟啉经 1,3-偶极环加成反应设计合成了 Chlorin 敏化染料 ChD1a~ChD4a^[36](图 6).

图 5 Feng 设计的卟啉染料结构

Figure 5 The porphyrin dye by Feng group

对于环加成位阻基团较小的 Chlorin 敏化染料 ChD1a~ChD4a, 位阻基团与 COOH 呈现垂直关系且膜紫外中 Q 带吸收强度越强的染料光电性能越好. 光电转化效率以及 IPCE 的顺序: ChD1a>ChD4a>ChD2a>ChD3a, 而对于取代基为 2,6-二氯苯基(较小基团)的四个 Chlorin 型染料, 光电转化效率以及 IPCE 的顺序: ChD2b>ChD1b>ChD4b>ChD3b.

以上的事实说明, 从卟啉的 β 位引出电子受体的结构修饰思路没有获得理想的光电转换效率突破, 在这些工作的基础上, Yeh、Diao 等^[37-45]设计了一系列中位(*meso* 位)修饰的锌卟啉染料, 其中如图 7 所示的 YD2-O-C8 结构, 当用三(联吡啶)钴(II/III) [Co(II/III)tris(bipyridyl)]体系替换常用的 I⁻/I³⁺ 体系, 获得了 $J_{sc}=17.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (J_{sc} 为短路电流密度), $V_{oc}=965 \text{ mV}$ (V_{oc} 为开路电压), $FF=0.71$ (FF 为填充因子), 其 η 值达到 11.9%. 再用这个染料与 Y123 共敏化, 进一步提高光电转换效率至 12.3%, 这是 2011 年底 DSSC 最高纪录. 这类锌卟啉染料结构修饰思路如下: 卟啉的一个中位直接与二芳胺基团的 N 原子相连, 二芳胺基团可以看作一个强电子给体, 从而赋予整个卟啉染料有更好的光吸收能力, 卟啉相对的另一中位通过乙炔基苯基共轭桥与锚定基团羧酸相连, 乙炔基苯基共轭桥的引入同样会使相应卟啉的吸收光谱进一步红移和变宽, 而且乙炔基为线性分子, 可能影响卟啉染料在 TiO₂ 膜上的吸附空间取向, 更有利于激发电子注入到 TiO₂ 导带上. 染料结构上另一个重大的设计就是两个 *meso* 上的芳基的邻位带有长链烷氧基, 目的就是抑制卟啉自身 π - π 堆积, 并且能够有效地抑制电解质氧化还原电对从 TiO₂ 导带上得到电子重组, 从而抑制暗电流的产生.

近两年卟啉敏化染料光电转换效率提升很大, 但是卟啉染料在 450~550 nm 之间吸收窄的问题将是制约卟啉染料效率进一步提升的瓶颈, 国际上很多研究组开始了新的尝试, 一个思路就是通过电子给体的吸收经 π

图6 Feng设计的Chlorin卟啉染料结构
Figure 6 The Chlorin porphyrin dye by Feng group

图 7 YD2-O-C8 的结构

Figure 7 Structure of YD2-O-C8

电子延伸而使整个染料吸收红移。

其中王鹏等^[46]在 YD2-O-C8 结构的基础上, 把另一个强电子给体 N-稠茚基团通过乙炔基连接在卟啉的中位上, 结构如图 8 的 WW-6, 在同样的测试条件下, WW-6 与 YD2-O-C8 的光电转换效率一样, 达到了

10.5%。

Diau 及其合作者^[47]在 YD2-O-C8 结构基础上也设计了可见光全吸收染料 LD-31(图 9)。

通过引入蒽环进一步使电子给体的 π 电子延伸, 其最大吸收边可达 800 nm, 与有机染料 AN-4 共敏化, 获

图 8 WW-6 的结构

Figure 8 Structure of WW-6

图 9 LD-31 的结构

Figure 9 Structure of LD-31

The production of Dark Current can be suppressed by introducing six long alkoxy chains

图 12 卟啉染料 XW4 和共敏化剂 C1、XS3 的化学结构

Figure 12 Chemical structures of the porphyrin dye XW4 and the cosensitizers C1 and XS3

还需要解决, 比如大规模制备高效率卟啉染料, 筛选稳定性好, 环境友好的电解质, 大面积电池的开发以及光阳极的优化等。

从染料敏化太阳能电池的工作原理中知道, 光敏染料是一个非常重要的单元, 染料的性能直接影响到 DSSC 的光电转化效率。经过多年的发展, 锌卟啉染料具有价廉、环境友好以及非常高的化学稳定性和突出的氧化还原特性, 而成为现在最具吸引力一类染料敏化剂。高性能锌卟啉染料的研究主要集中在从卟啉 *meso* 位出发“推-拉”电子的 D- π -A 设计体系上。然而卟啉分子尺寸改变不大的情况下, 卟啉染料先天在 450~550 nm 之间缺少吸收, 离全光谱吸收染料还有一定差距, 目前的主要思路就是通过一个在此吸收波长范围内染料共敏化或者加入能量传递染料。

能否实现单一的染料有全光谱响应? 如何克服这块卟啉先天缺陷是具有重要研究价值的; 此外在已有成功的高效卟啉染料模型分子的基础上, 企图通过电子给体增加扩展 π 电子从而使吸收相应变宽, 但事实上其效率反而并没有明显提升, 这说明染料分子尺寸与在纳米晶 TiO₂ 多孔膜上的堆积密度有很大关系。Andersson 等^[51]在研究 N719 和 Z907 在 TiO₂ 纳米膜表面覆盖率与光电性能时发现, 短路电流密度和光电转换效率随着染料覆盖率的增加而成线性增加, 而开路电压增加不明显。很明显整个染料分子尺寸的加大造成在 TiO₂ 薄膜表面有效堆积密度减少, 从而减少注入 TiO₂ 导电电子

的数目。研究分子尺寸大小与在 TiO₂ 薄膜表面有效堆积密度之间的关系也是很有意义的工作。

综上所述, 相比较具有近红外吸收的单晶硅材料, 从分子工程的角度出发, 设计分子结构, 增强可见光全吸收, 甚至具有近红外吸收的卟啉染料仍然富有挑战性, 正因为如此, 卟啉染料发展潜力巨大。

References

- [1] Dresselhaus, M. S.; Thomas, I. L. *Nature* **2001**, *414*, 332.
- [2] Imahori, H. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 31.
- [3] Goncalves, L. M.; Bermudez, V. Z.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. M. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 655.
- [4] Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, *18*, 1705.
- [5] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [6] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Miiller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- [7] Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.
- [8] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2002**, 2972.
- [9] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Moser, J. E.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2101.
- [10] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. *Nature Mater.* **2003**, *2*, 402.
- [11] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3.
- [12] Nazeeruddin, M. K.; Angelis, F. D.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Vis-

- cardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
- [13] Gao, F. F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M. K.; Jing, X. Y.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720.
- [14] Yu, Q.; Wang, Y. H.; Yi, Z. H.; Zu, N. N.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, P. *ACS NANO* **2010**, *4*, 6032.
- [15] Peter, L. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1861.
- [16] (a) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
(b) He, J. J.; Chen, S. X.; Wang, T. T.; Zeng, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 472 (in Chinese).
(何俊杰, 陈舒欣, 王婷婷, 曾和平, 有机化学, **2012**, *32*, 472.)
- [17] (a) Lindsey, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 300.
(b) Guo, C. C. *Chin. J. Org. Chem.* **1991**, *11*, 416 (in Chinese).
(郭灿城, 有机化学, **1991**, *11*, 416.)
(c) Pan, J. G.; He, M. W. *Chin. J. Org. Chem.* **1993**, *13*, 533 (in Chinese).
(潘继刚, 何明威, 有机化学, **1993**, *13*, 533.)
- [18] (a) Wu, D.; Shen, Z.; Xue, Z. L.; You, X. Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2007**, *23*, 1 (in Chinese).
(吴迪, 沈珍, 薛兆历, 游效曾, 无机化学学报, **2007**, *23*, 1.)
(b) Li, Z.; Jia, C. Y.; Wan, Z. Q. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 1014 (in Chinese).
(李孜, 贾春阳, 万中全, 化学进展, **2011**, *23*, 1014.)
(c) Tang, Y. Y.; Mei, Q. B.; Xu, Z. J.; Lin, Q. D. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 1915 (in Chinese).
(汤雅芸, 梅群波, 徐志杰, 凌启淡, 化学进展, **2011**, *23*, 1915.)
- [19] Imahori, H. *Key Eng. Mater.* **2011**, *451*, 29.
- [20] (a) Li, L. L.; Diau, E. W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291.
(b) Urbani, M.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12330.
- [21] Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
- [22] Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Officer, D. L.; Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Grätzel, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 6514.
- [23] Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Humphry-Baker, R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397.
- [24] Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Mende, L. S.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760.
- [25] Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
- [26] Lin, C. Y.; Lo, C. F.; Luo, L. Y.; Lu, H. P.; Hung, C. S.; Diau, E. W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 755.
- [27] Liu, Y. J.; Xiang, N.; Feng, X. M.; Shen, P.; Zhou, W. P.; Weng, C.; Zhao, B.; Tan, S. T. *Chem. Commun.* **2009**, *18*, 2499.
- [28] Ma, R.; Guo, P.; Cui, H. J.; Zhang, X. X.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10119.
- [29] Tanaka, M.; Hayashi, S.; Eu, S.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Chem. Commun.* **2007**, 2069.
- [30] Hayashi, S.; Tanaka, M.; Hayashi, H.; Eu, S.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Araki, Y.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15576.
- [31] Hayashi, S.; Matsubara, Y.; Eu, S.; Hayashi, H.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 846.
- [32] Eu, S.; Hayashi, S.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Araki, Y.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4396.
- [33] Park, J. K.; Chen, J. P.; Lee, H. R.; Park, S. W.; Shinokubo, H.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21956.
- [34] Mozer, A. J.; Griffith, M. J.; Tsekouras, G.; Wagner, P.; Wallace, G. G.; Mori, S.; Sunahara, K.; Miyashita, M.; Earles, J. C.; Gordon, K. C.; Du, L.; Katoh, R.; Furube, A.; Officer, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15621.
- [35] (a) Liu, P. P.; Feng, Y. Q.; Gu, C. Z.; Meng, S. X.; Zhang, B. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*(5), 505.
(b) Yan, J. Y.; Feng, Y. Q.; Peng, X.; Li, Y. C.; Zhang, N. N.; Li, X. G.; Zhang, B. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 7198.
(c) Zhang, N. N.; Feng, Y. Q.; Li, Y. C.; Peng, X.; Gu, C. Z.; Xue, X. D.; Yan, J. Y.; Chen, Q. L.; Li, X. G.; Zhang, B. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1134.
(d) Xue, X. D.; Zhang, W. H.; Feng, Y. Q.; Zhang, N. N.; Ju, C. G.; Peng, X.; Yang, Y. B.; Zhang, B. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 8894.
(e) Zeng, Z.; Zhang, B.; Li, C. J.; Peng, X.; Liu, X. J.; Meng, S. X.; Feng, Y. Q. *Dyes Pigm.* **2014**, *100*, 278.
- [36] Liu, X. J.; Li, C. J.; Peng, X.; Zhou, Y. Z.; Zeng, Z.; Li, Y. C.; Zhang, T. Y.; Zhang, B.; Dong, Y.; Sun, D. M.; Cheng, P.; Feng, Y. Q. *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 181.
- [37] Lee, C. W.; Lu, H. P.; Lan, C. M.; Huag, Y. L.; Liang, Y. R.; Yen, W. N.; Liu, Y. C.; Lin, Y. S.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1403.
- [38] Lin, C. Y.; Lo, C. F.; Luo, L. Y.; Lu, H. P.; Hung, C. S.; Diau, E. W. G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 755.
- [39] Lu, H. P.; Mai, C. L.; Tsia, C. Y.; Hsu, S. J.; Hsieh, C. P.; Chiu, C. L.; Yeh, C. Y.; Diau, E. W. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10270.
- [40] Lin, C. Y.; Wang, Y. C.; Hsu, S. J.; Lo, C. F.; Diau, E. W. G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 687.
- [41] Mai, C. L.; Huang, W. K.; Lu, H. P.; Lee, C. W.; Chiu, C. L.; Liang, Y. R.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 809.
- [42] Hsieh, C. P.; Lu, H. P.; Chiu, C. L.; Lee, C. W.; Chung, S. H.; Mai, C. L.; Yen, W. N.; Hsu, S. J.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1127.
- [43] Wu, S. L.; Lu, H. P.; Yu, H. T.; Chuang, S. H.; Chiu, C. L.; Lee, C. W.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y. *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 949.
- [44] Sanchis, T. R.; Guo, B. C.; Wu, H. P.; Pan, T. Y.; Lee, H. W.; Raga, S.; Santiago, F. F.; Bisquert, J.; Yeh, C. Y.; Diau, E. W. G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4368.
- [45] Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C. Y.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- [46] Luo, J.; Xu, M. F.; Li, R. Z.; Huang, K. W.; Jiang, C. Y.; Qi, Q. B.; Zeng, W. D.; Zhang, J.; Chi, C. Y.; Wang, P.; Wu, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 265.
- [47] Wang, C. L.; Hu, J. Y.; Wu, C. H.; Kuo, H. H.; Chang, Y. C.; Lan, Z. J.; Wu, H. P.; Diau, E. W. G.; Lin, C. Y. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1392.
- [48] Yella, A.; Mai, C. L.; Zakeeruddin, S. M.; Chang, S. N.; Hsieh, C. H.; Yeh, C. Y.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2973.
- [49] Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 242.

- [50] (a) Liu, B.; Zhu, W. H.; Wang, Y. Q.; Wu, W. J.; Li, X.; Chen, B. Q.; Long, Y. T.; Xie, Y. S. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 7434.
(b) Chen, B.; Li, X.; Wu, W. J.; Zha, Q. Z.; Xie, Y. S. *RSC Adv.* **2014**, 4, 10439.
(c) Wang, Y. Q.; Li, X.; Liu, B.; Wu, W. J.; Zhu, W. H.; Xie, Y. S. *RSC Adv.* **2013**, 3, 14780.
(d) Wang, Y. Q.; Xu, L.; Wei, X. D.; Li, X.; Ågren, H.; Wu, W. J.; Xie, Y. S. *New J. Chem.* **2014**, 38, 3227.
(e) Wang, Y. Q.; Chen, B.; Wu, W. J.; Li, X.; Zhu, W. H.; Tian, H.; Xie, Y. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 10779.
(f) Sun, X.; Wang, Y. Q.; Li, X.; Ågren, H.; Zhu, W. H.; Tian, H.; Xie, Y. S. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15609.
- [51] Johansson, V.; Gibbings, L. E.; Clarke, T.; Gorlov, M.; Andersson, G. G.; Kloo, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 711.

(Cheng, F.)