

香豆素型染料敏化剂的合成及光电性能研究

韩亮 周雪 叶青 李郁锦 高建荣*

(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310032)

摘要 选择带有供电子基团的香豆素作为给体, 噻吩基作为桥键, 氰乙酸为受体, 合成了两种新的具有“D- π -A”结构的香豆素型染料敏化剂, 对其光谱性能、电化学性能以及光电转换性能进行了测试. 结果表明, 两者分子轨道能级与TiO₂电极的导带以及电解质 I₂/I⁻的氧化还原电位相匹配, 保证了电池电流循环的顺利产生. 与甲氧基取代的染料敏化剂 2-氰基-3-[5-(7-甲氧基-2-氧基-2H-苯并吡喃-3-基)噻吩-2-基]丙烯酸(IIIb)相比, 香豆素环 7 位上二乙氨基取代的染料敏化剂 2-氰基-3-[5-(7-二乙氨基-2-氧基-2H-苯并吡喃-3-基)噻吩-2-基]丙烯酸(IIIa)分子内电荷转移吸收较强, 紫外吸收光谱红移. IIIa 组装得到的染料敏化太阳能电池暗电流降低, 具有较高的单色光转化效率 IPCE (incident photo-to-current conversion efficient) 和短路电流 J_{sc} , 从而具有较高的光电转换效率 ($J_{sc}=8.68\text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=574\text{ mV}$, $\eta=3.52\%$).

关键词 香豆素; 合成; 染料敏化剂; 光电性能

Synthesis and Photoelectric Properties of Coumarin Type Sensitizing Dyes

Han, Liang Zhou, Xue Ye, Qing Li, Yujin Gao, Jianrong*

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract Two novel coumarin type sensitizing dyes were synthesized with coumarin group bearing electron-donating group as donor, thiophene as π bridge and cyanoacetic acid as acceptor. Their spectral, electrochemical and photoelectric properties were evaluated. The results suggest that both dyes have the molecular orbital energy matched with the conduction band of TiO₂ and the redox potential of the electrolyte I₂/I⁻, which ensures the production of the current cycle in the cell. Compared with 2-cyano-3-[5-(7-methoxy-2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiophen-2-yl]acrylic acid (IIIb) bearing methoxy group, sensitizing dye 2-cyano-3-[5-(7-diethylamino-2-oxo-2H-chromen-3-yl)thiophen-2-yl]acrylic acid (IIIa) bearing diethylamino group on C-7 of coumarin ring shows improved absorption of intramolecular charge transfer and the red shift of UV spectra. Dye sensitized solar cell (DSSC) based on IIIa has reduced back current and better IPCE (incident photo-to-current conversion efficient) and J_{sc} , which leads to improved photoelectric conversion efficiency ($J_{sc}=8.68\text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=574\text{ mV}$, $\eta=3.52\%$).

Keywords coumarin; synthesis; sensitizing dyes; photoelectric properties

染料敏化太阳能电池 (Dye sensitized solar cell, DSSC) 凭借其成本低、可弱光发电、光电转化率不受温度影响等特点, 极有希望替代硅半导体光电转换部件, 成为下一代实用型高性能太阳能电池^[1-3]. 染料敏化剂是 DSSC 中决定可见光吸收和光电转换效率的关键结构材料, 具有结构易设计修饰和加工、成本低、稳定性好等特点^[4,5].

国内外染料敏化剂的研究主要分两类, 一类为有机金属配合物, 典型结构为功能性多吡啶钌化合物. 这类

染料敏化剂在可见光区吸收较强, 氧化还原性能可逆, 氧化稳定性高, 但钌作为稀有金属成本较高, 其染料吸收光谱窄^[6]. 第二类为非金属有机染料, 具有摩尔吸光系数高、吸收光谱宽和可通过结构修饰调变产生优良电学性能等优点, 是近年来染料敏化剂的研究热点. 传统的非金属有机染料敏化剂的结构通式为“给体- π 共轭桥-受体” (Donor- π bridge-acceptor, D- π -A), 根据给体的不同, 已有香豆素型、吡啶啉型^[7]、三芳胺型^[8]等非金属染料敏化剂得以设计和开发^[9]. 常用的受体为氰乙酸以

* E-mail: hanliang814@163.com

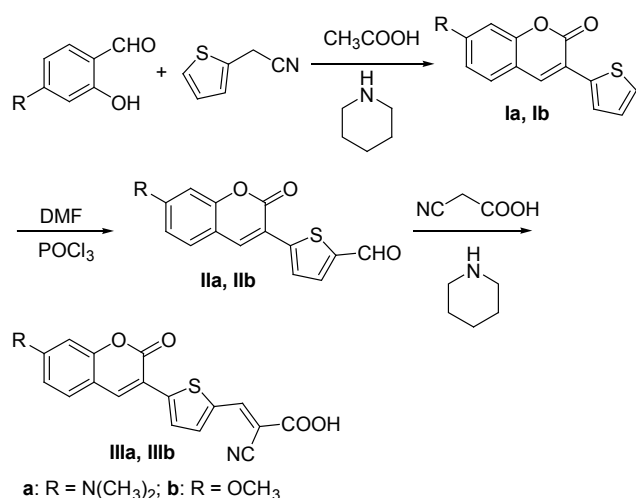
Received December 19, 2012; revised January 18, 2013; published online January 25, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21176223) and the Key Innovation Team of Science and Technology in Zhejiang Province (No. 2010R50018-06).

国家自然科学基金 (No. 21176223) 和浙江省重点创新团队 (No. 2010R50018-06) 资助项目.

及罗丹宁乙酸, 而为了进一步增强受体与 TiO_2 之间的键合能力, 最近也有一些非羧酸受体的染料敏化剂被报道^[10].

香豆素及其衍生物作为一类分子内共轭的电子转移化合物, 具有优良的荧光量子效率、高的摩尔吸光系数以及大的 Stoke 位移, 广泛地应用于塑料着色、彩色荧光涂料、太阳能聚集器的彩色荧光树脂, 以及感光材料、光敏材料、光盘记录材料等高新技术领域^[11]. 由于在可见光区响应度高、太阳光照射下稳定性好, 香豆素类染料分子作为一类发展前景良好的染料敏化剂受到了广泛关注. Hara 等^[12]设计合成了一系列香豆素类染料敏化剂分子, 光电转换效率最高达到 8.2%; 最近 Kim 等^[13]报道了以香豆素为给体的新型 D-A- π -A 类双受体香豆素染料敏化剂分子, 总效率为 5.97%; 于海^[14]则设计合成了新型的 2D- π -A 类双给体香豆素染料敏化剂分子, 其光电转换效率达到了 5.53%. 这些香豆素染料敏化剂分子一般使用具有两个含氮杂环的香豆素作为给体, 其合成步骤较长, 收率不高. 本文以原料易得的取代香豆素作为给体, 噻吩作为桥键, 氰乙酸作为受体, 合成得到了两个结构简单的香豆素类染料敏化剂分子, 并对其光电性能进行了研究, 具体合成路线如 Scheme 1.



Scheme 1

1 结果与讨论

1.1 香豆素型染料敏化剂的合成

传统的染料敏化剂设计多采用“D- π -A”结构. 本文选择带有供电子基团的香豆素作为给体, 噻吩基作为桥键, 氰乙酸为受体, 合成了 2 种 2-噻吩基-3-[5-(2-噻吩基-2H-苯并吡喃-3-基)噻吩-2-基]丙烯酸. 4-取代的水杨醛与噻吩乙腈发生环合, 生成 3-噻吩香豆素 I, 经 Vilsmeier 反应于噻吩环上引入醛基得到化合物 II, 再与氰乙酸发生 Knoevenagel 反应得到目标化合物 III. 该合

成路线每步收率较高, 且仅通过乙醇简单洗涤即可得到纯化合物, 无需其他提纯步骤.

1.2 染料敏化剂的光谱性质

图 1 是香豆素类染料敏化剂在乙腈-DMSO 溶液以及 TiO_2 电极上的紫外-可见吸收光谱, 反应了染料在溶液中以及负载到 TiO_2 膜上对太阳光的吸收能力. 表 1 列出了香豆素染料敏化剂的光学性质参数. 作为一类具有典型“D- π -A”结构的香豆素染料敏化剂, 其产生的吸收带主要来源于分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT)吸收. IIIb 的最大吸收峰出现在 428 nm 处, 摩尔吸光系数为 $4.2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而 IIIa 的最大吸收峰发生红移, 出现在 496 nm 处, 且摩尔吸光系数也偏高. 可能是由于 IIIa 的二乙氨基供电性更强, 增强了其分子内电荷转移吸收. 与染料敏化剂溶液的紫外光谱相比, 染料敏化剂 IIIa 和 IIIb 在 TiO_2 膜上的紫外吸收光谱明显蓝移, 其最大吸收峰分别移至 384 和 389 nm. 这是由于染料通过羧基与 TiO_2 吸附, 羧基脱质子造成受体吸电子能力降低, 从而削弱了 ICT 吸收, 吸收光谱蓝移. IIIa 和 IIIb 的最大荧光发射波长分别位于 600 和 499 nm.

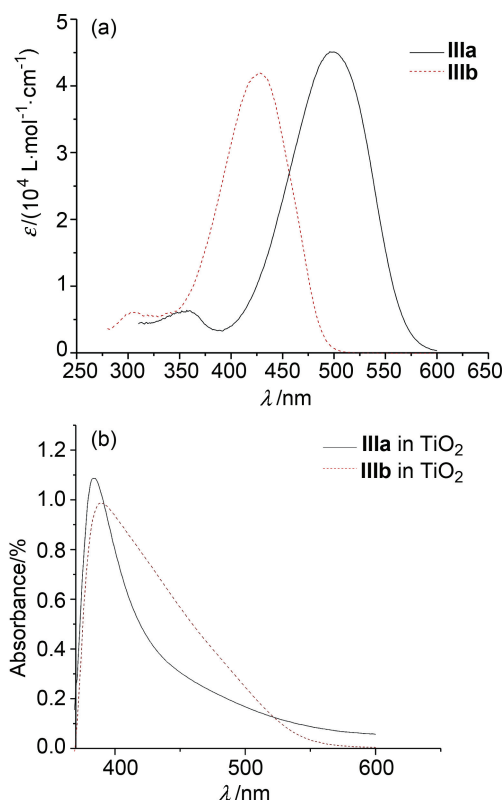


图 1 香豆素类染料敏化剂 III 的紫外-可见吸收光谱
Figure 1 UV spectra of coumarin type sensitizing dyes III
(a) In CH_3CN -DMSO cosolvent ($V_{\text{CH}_3\text{CN}} : V_{\text{DMSO}} = 24 : 1$); (b) on sensitized TiO_2 electrodes

表 1 香豆素类染料敏化剂 **III** 的光学性质Table 1 Optical properties of coumarin type sensitizing dyes **III**

Compd.	$\lambda_{\max}^a/\text{nm}$	$\varepsilon^a/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}^b/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^c/\text{nm}$
IIIa	496	45150	384	600
IIIb	428	41950	389	499

^a Maximum absorption wavelength $\lambda_{\max}$ and molar extinction coefficient at $\lambda_{\max}$ of dyes measured in CH_3CN -DMSO cosolvent ($V_{\text{CH}_3\text{CN}}:V_{\text{DMSO}}=24:1$);

^b maximum absorption wavelength $\lambda_{\max}$ of dyes on sensitized TiO_2 electrodes;

^c maximum emission wavelength measured in CH_3CN -DMSO cosolvent ($V_{\text{CH}_3\text{CN}}:V_{\text{DMSO}}=24:1$).

1.3 染料敏化剂的电化学性质

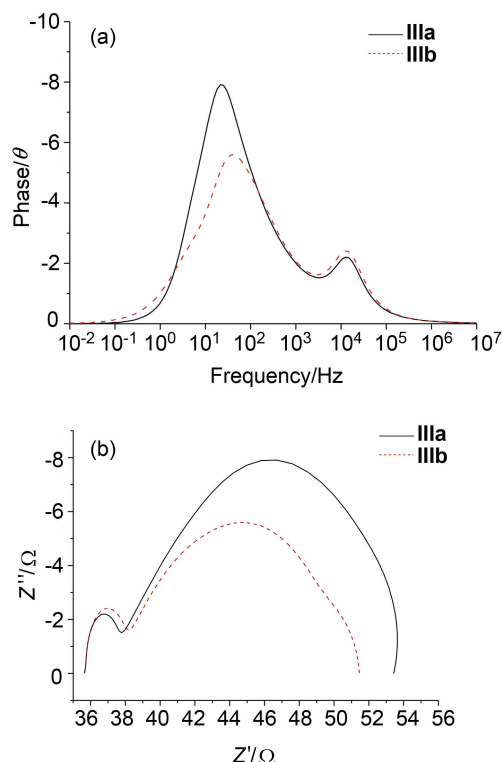
在染料敏化太阳能电池中, 染料敏化剂的作用为吸收可见光, 将电子注入半导体, 并从电解质中接受电子, 重新还原. 因此, 染料敏化剂除了需具有较好的光吸收性能, 而且需要有适当的氧化还原电势, 使得激发态电子能顺利注入 TiO_2 导带(即染料敏化剂的 E_{LUMO} 高于半导体的导带能级 E_{cb}), 以及能从电解质接受电子完成一次循环(即染料敏化剂的 E_{HOMO} 低于电解质的氧化还原电位). 测定了香豆素类染料敏化剂在 TiO_2 电极上的循环伏安曲线, HOMO 能级由循环伏安曲线的第一氧化还原电位 E_{ox} 得到. 实验中所得到的氧化还原电位 E_{p} 数据是相对于 Ag/Ag^+ 参比电极的, 将其换算为相对于标准氢电极(NHE)的电位以便于比较, 即 $E_{\text{ox}} = E_{\text{p}} + 0.197 \text{ V}$. LUMO 能级由 $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ 计算得到. 其中分子跃迁能(E_{0-0})由 $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{int}}$ 求得, λ_{int} 为归一化的染料吸收光谱和荧光发射光谱相交处的波长, 数据列于表 2. 可以看出, 香豆素类染料敏化剂的 E_{LUMO} 即激发态电位, 比 TiO_2 的导带能级(-0.5 V vs. NHE)要负, 表明染料激发后电子能顺利注入 TiO_2 导带中产生电流, 且其 E_{HOMO} 比电解质 I_2/I^- 电对的能级(0.4 V vs. NHE)要正, 表明激发态染料注入电子到 TiO_2 导带后, 形成的氧化态染料在热力学上可从 I^- 接受电子被还原, 完成电流循环.

表 2 香豆素类染料敏化剂 **III** 的电化学性质Table 2 Electrochemical properties of coumarin type sensitizing dyes **III**

Compd.	$\lambda_{\text{int}}^a/\text{nm}$	$E_{\text{ox}}^b/\text{V vs. NHE}$	E_{0-0}^c/V	$E_{\text{LUMO}}^d/\text{V vs. NHE}$
IIIa	540	0.90	2.3	-1.40
IIIb	460	0.62	2.7	-2.08

^a Intersection of the normalized absorption and emission spectra. ^b The oxidation potential E_{ox} in CH_3CN -DMSO was determined from cyclic voltammograms and used to describe the ground-state energy HOMO. ^c E_{0-0} was calculated from $E_{0-0} = 1240/\lambda_{\text{int}}$; ^d E_{LUMO} was calculated from $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$.

由于电化学阻抗可实现对染料敏化太阳能电池电路的等效模拟和电子寿命的量化测试, 因而常用来测试表征 DSSC 中电子复合情况. 图 2 列出了香豆素染料敏化剂的电化学阻抗的 Nyquist 图和 Bode 图. 一般, $0.1 \sim 1$

图 2 基于香豆素类染料敏化剂 **III** 的太阳能电池的 EIS 图Figure 2 EIS for DSSCs based on coumarin type sensitizing dyes **III**

(a) Bode, (b) Nyquist

Hz 的低频区对应了电解质 I_3^- 在电解液中的传递, $1 \sim 1 \times 10^3 \text{ Hz}$ 的中频区对应了激发电子从 TiO_2 表面经电解质到对电极的传递过程, 大于 1 kHz 的高频区对应着 I_3^- 在电解液及铂对电极上的还原过程. 从两个图可以看出, 与 **IIIb** 相比, **IIIa** 电荷重组对应的电阻有明显增强, 表明 **IIIa** 能在 TiO_2 表面紧密地排列, 减少了电解质和阳极之间的相互接触, 从而提升了激发态染料向 TiO_2 导带注入电子的效率, 降低了注入电子与氧化态染料或电解质相结合产生的暗电流, 实现电压的有效提高, 同时增强了电池的光电流^[15].

1.4 染料敏化剂的光电转换性能

采集 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 单色光辐照度以及电池的电流 I , 得到单色光转化效率 IPCE (incident photo-to-current conversion efficient), 见图 3. 香豆素染料敏化剂的 IPCE 曲线主要分布在 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 之间, 与其负载的 TiO_2 电极的吸收光谱一致. **IIIa** 的 IPCE 曲线主要分布于 $400 \sim 650 \text{ nm}$ 之间, 在 $440 \sim 580 \text{ nm}$ 之间有一平台, IPCE 最大值为 76%; **IIIb** 的 IPCE 响应范围较窄, 主要分布在 $400 \sim 550 \text{ nm}$ 之间, 在 $400 \sim 500 \text{ nm}$ 之间有一平台, IPCE 值明显低于 **IIIa**, 最高仅为 50%. 由此可知, **IIIa** 对太阳光的吸收能力优于 **IIIb**, 光电转换能力较强.

在模拟太阳光 AM1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的照射下, 香豆素染料敏化剂太阳能电池的电流密度-电压(J - V)曲线如图 3 插图所示, 光电性能参数列于表 3. 由表可知, 两者的填充因子相差不大, 但 **IIIa** 比 **IIIb** 具有较高的开路电压和短路电流, 尤其是其短路电流为 $8.68 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远高于 **IIIb** 的 $4.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 因而其光电转换效率也高于 **IIIb**, 达到 3.52%.

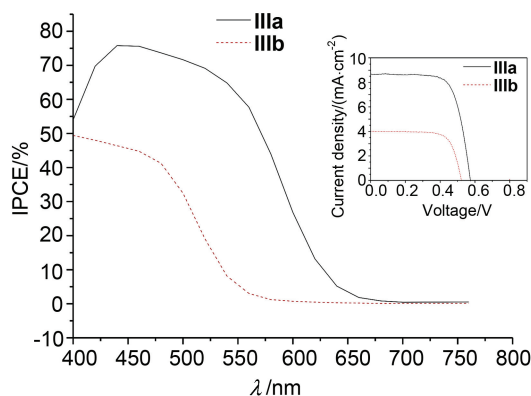


图 3 香豆素染料敏化剂 **III** 的 IPCE 曲线和电流 J - V 曲线(插图)

Figure 3 IPCE curve and current-potential curve (inset) for coumarin type sensitizing dyes **III**

表 3 香豆素染料敏化剂 **III** 的 DSSC 性能参数

Table 3 Parameters for DSSCs based on coumarin type sensitizing dyes **III**

Compd.	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/mV	FF	$\eta/\%$
IIIa	8.68	574	0.71	3.52
IIIb	4.00	523	0.73	1.52

2 结论

选择带有供电子基团的香豆素作为给体, 噻吩基作为桥键, 氰乙酸为受体, 合成了两种新型的具有“D- π -A”结构的香豆素型染料敏化剂. 其具有特征的分子内电荷转移吸收峰和较高的摩尔吸光系数, 但吸附到 TiO_2 膜上发生了一定程度的蓝移. 对两种染料敏化剂的电化学实验表明, 两者的分子轨道能级与 TiO_2 电极的导带以及电解质 I_2/I^- 的氧化还原电位相匹配, 从而保证了激发态染料能顺利将电子注入 TiO_2 导带, 形成氧化态敏化剂, 同时能从电解质接收电子被还原. 与具有甲氧基取代的香豆素染料敏化剂比较, 具有供电子能力较强的二乙氨基的敏化剂组成的 DSSC 具有较宽的 IPCE 响应范围, IPCE 最大值也明显偏高, 且具有较高的短路电流和开路电压, 其效率达 3.52%.

与其他报道的染料敏化剂相比较而言, 香豆素染料敏化剂 **III** 的短路电流相对较低, 小于 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 导致总光电转化效率偏低, 这与其光吸收范围较窄

(400~600 nm)、电子注入效率低有关. 因而进一步修饰可以考虑扩大此类香豆素敏化剂的共轭体系, 将二乙氨基替换成二芳胺, 或设计双给体类敏化剂, 增大敏化剂的光谱吸收范围, 提高电池的电子注入效率和短路电流, 改善光电转换效率, 这也是本课题组正在开展的工作.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

4-二乙基氨基水杨醛、4-甲氧基水杨醛、噻吩乙腈、氰基乙酸及其他常用试剂均为化学纯试剂. X-4 数字显示显微熔点测定仪; Bruker Avance III 500 MHz 型核磁共振仪; Shimadzu UV-2550 紫外-可见光谱仪; Hitachi FL-2500 spectrofluorometer 三维荧光光谱仪; Thermo Finnigan LCQ Series, Agilent 6210 Series Time-of-Flight 质谱仪(ESI/APCI).

3.2 香豆素染料敏化剂的合成

3.2.1 3-(2'-噻吩基)-香豆素(**I**)的合成

将取代水杨醛(100 mmol)与噻吩乙腈(120 mmol)溶于 DMF (30 mL)中, 加入醋酸(200 mmol)和哌啶(200 mmol), 加热回流 6 h. 冷却, 加水(20 mL), 析出大量沉淀, 抽滤, 用水(30 mL $\times$ 5)洗涤, 再用大量乙醇洗涤, 干燥后得到土黄色固体. **Ia**: 收率 87.5%, 熔点 $128 \sim 129^\circ\text{C}$; **Ib**: 收率 85.0%, 熔点 $124 \sim 125^\circ\text{C}$.

3.2.2 5-(2-羰基-2H-苯并吡喃-3-基)噻吩-2-甲醛(**II**)的合成

在冰浴及干燥条件下, 将 POCl_3 (2 mL)逐滴加入 DMF (2 mL)中, 搅拌 0.5 h, 得到 Vilsmier 试剂. 将 **I** (5 mmol)溶于 DMF (15 mL)中, 加入 Vilsmier 试剂, 在 60°C 下反应 8 h. 冷却, 将反应液倒入冰水(30 mL)中, 用 10% 的 NaOH 水溶液调节 $\text{pH}=7$, 析出大量沉淀. 抽滤, 用水(30 mL $\times$ 5)洗涤, 再用大量乙醇洗涤, 干燥后得到黄棕色固体. **IIa**: 收率 82.4%, 熔点 $185 \sim 186^\circ\text{C}$; **IIb**: 收率 84.9%, 熔点 $164 \sim 165^\circ\text{C}$.

3.2.3 2-氰基-3-(5-(2-羰基-2H-苯并吡喃-3-基)噻吩-2-基)丙烯酸(**III**)的合成

将 **II** (2 mmol)和氰基乙酸(4 mmol)溶于乙腈(30 mL), 再加入哌啶(0.5 mL), 加热回流 6 h. 冷却, 抽滤, 用乙腈(20 mL $\times$ 3)洗涤. 干燥, CHCl_3 重结晶, 得到暗红色固体.

IIIa: 收率 87.3%. 熔点 $282 \sim 283^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.67 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CCN}$), 8.43 (s, 1H, coumarin-4-H), 7.98 (d, $J=4.3$ Hz, 1H, thiophene-H), 7.86 (d, $J=4.2$ Hz, 1H, thiophene-H), 7.57 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, ArH), 6.83 (dd, $J=9.0, 2.3$ Hz, 1H, ArH), 6.65 (d, $J=$

2.23 Hz, 1H, ArH), 3.50 (q, $J=7.0$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.16 (t, $J=7.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3); HR-ESI-MS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} [\text{M}-\text{H}]^-$ 393.0909, found 393.0927.

IIIb: 收率 75.6%. 熔点 >300 °C; ^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ : 8.83 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CCN}$), 8.45 (s, 1H, coumarin-4-H), 8.01~7.97 (m, 2H, thiophene-H), 7.77 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 7.15 (s, 1H, ArH), 7.07 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 3.91 (s, 3H, OCH_3); HR-ESI-MS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_5\text{S} [\text{M}-\text{H}]^-$ 352.0280, found 352.0293.

3.3 染料敏化剂电化学性能测试

染料溶液的循环伏安曲线通过美国 PAR EG&G 公司 M283 恒电位仪进行测量, 采用三电极体系, 玻碳电极为工作电极, 铂片电极为辅助电极, Ag/AgNO_3 电极为参比电极; 电解液为 0.1 mol/L TBAP 的乙腈溶液. EIS 采用美国普斯顿公司的 PARSTAT2273 电化学工作站进行测量, 偏压 -0.6 V.

3.4 染料敏化纳米电极的制备及电池器件的组装

利用丝网印刷制备的双层 TiO_2 纳米粒子膜作为光电极: 首先在导电玻璃 FTO 上印一层 $12\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 20 nm 的 TiO_2 粒子(DHS-TPP3, 大连七色光太阳能科技开发有限公司), 450 °C 下马弗炉内煅烧 30 min. 在浸染料之前将烧好的膜浸入 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TiCl_4 水溶液 70 °C 预处理 30 min, 然后分别用水和乙醇冲洗, 电风吹干. 经马弗炉 450 °C 下再次煅烧 30 min 后, 冷却至 80 °C 后浸入 $3\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 染料的乙腈与 DMSO 溶液室温 24 h 敏化. 对电极的制备: 采用丝网印刷方法, 将一定浓度的 H_2PtCl_6 溶液印刷在 FTO 导电玻璃上, 然后 400 °C 马弗炉烧结 20 min. 吸附染料的 TiO_2 电极和铂对电极组装成三明治结构, 中间经 $60\text{ }\mu\text{m}$ 厚的离子交联聚合物 Surlyn 1702 (DuPont)热封胶垫圈密封. TiO_2 电极的面积为 0.36 cm^2 (即 $6\text{ mm}\times 6\text{ mm}$). 在对电极上的小孔处滴加一滴电解液(DHS-E23 型, 大连七色光太阳能科技开发有限公司), 利用真空回填技术引入电池内部. 对电极的小孔利用 Surlyn 1702 和一小块薄玻璃(0.1 mm 厚)经加热后密封.

3.5 电池器件光电性能的测试

单色光下的光电转换效率 IPCE 使用 SM25 分光光度计(日本 JASCO 公司)测定. 光电压-电流特性曲线的测试是利用 LK 98BII 型电化学工作站(Lanlike, 天津市兰力科化学电子高技术有限公司)采集数据, 白光光源为 AM 1.5G 太阳模拟器(SS50AAA 型, 美国 PET 公司), 电池的有效面积为 0.16 cm^2 .

References

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- [2] 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.)
- [3] Guo, L.; Pan, X.; Wang, M.; Kou, D. C.; Cai, M. L.; Zhang, C. N.; Dai, S. Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 767 (in Chinese). (郭磊, 潘旭, 王猛, 寇东星, 蔡墨朗, 张昌能, 戴松元, 化学学报, **2011**, 69, 767.)
- [4] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- [5] Ning, Z. J.; Fu, Y.; Tian, H. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1170.
- [6] (a) Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C. H.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6298.
(b) Bomben, P. G.; Robson, K. C. D.; Koivisto, B. D.; Berlinguette, C. P. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1438.
(c) Giribabu, L.; Bessho, T.; Srinivasu, M.; Kumar, C. V.; Soujanya, Y.; Reddy, V. G.; Reddy, P. Y.; Yum, J. H.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4497.
(d) Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1788.
- [7] (a) Wu, Y. Z.; Marszalek, M.; Zakeeruddin, S. M.; Zhang, Q.; Tian, H.; Grätzel, M.; Zhu, W. H. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8261.
(b) 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.)
- [8] (a) Ning, Z. J.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2009**, 5483.
(b) Zhang, Z. J.; Han, J. L.; Li, X.; Cai, S. Y.; Su, J. H. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 2779.
(c) Shan, Y. F.; Tang, J.; Lai, H.; Tan, H. W.; Liu, X. F.; Yang, F.; Fang, Q. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1497.
(d) Li, S. F.; Yang, X. C.; Qu, D. F.; Wang, W. H.; Wang, Y.; Sun, L. C. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 2315.
(e) Linag, 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.)
- [9] Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2474.
- [10] Mao, J. Y.; He, N. N.; Ning, Z. J.; Zhang, Q.; Guo, F. L.; Chen, L.; Wu, W. J.; Hua, J. L.; Tian, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 9873.
- [11] (a) Chen, J. H.; Liu, W. M.; Ma, J. J.; Xu, H. T.; Wu, J. S.; Tang, X. L.; Fan, Z. Y.; Wang, P. F. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3475.
(b) Mal, N. K.; Fujibara, M.; Tanaka, Y. *Nature* **2003**, 421, 350.
(c) Verma, P.; Pal, H. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 4473.
(d) Xiong, M. Q.; Xi, H. T.; Fu, Y. S.; Sun, X. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 908 (in Chinese). (熊敏秋, 席海涛, 付永胜, 孙小强, 有机化学, **2010**, 30, 908.)
- [12] Wang, Z. S.; Cui, Y.; Dan-oh, C.; Kasada, A.; Shinpo, K.; Hara, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7224.
- [13] Seo, K. D.; Choi, I. T.; Park, Y. G.; Kang, S.; Lee, J. Y.; Kim, H. K. *Dyes Pigm.* **2012**, 94, 469.
- [14] Liu, B.; Wang, R.; Mi, W. J.; Li, X. Y.; Yu, H. T. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 15379.
- [15] Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Hedlund, M.; Edvinsson, T.; Johansson, E. M. J.; Boschloo, G.; Rensmo, H.; Brinck, T.; Sun, L. C.; Hagfeldt, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 133.

(Lu, Y.)