含树枝状和 3D 三苯胺衍生物有机染料的合成与光伏性能研究

周鑫云[†] 谢凌超[†] 吴凯乐 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 设计合成了三种以树枝状和 3D 三苯胺衍生物为给体单元, 苯甲酸为受体单元, 苯并噻二唑(BT)或双氟苯并噻二唑(DFBT)作为第二受体单元的有机染料, 系统研究了不同给体和第二受体单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。以树枝状三苯胺衍生物为给体单元的有机染料具有较高的摩尔吸收系数, 以 3D 三苯胺衍生物(IDTPA)为给体单元的有机染料具有较宽的吸收光谱。基于三种有机染料的染料敏化太阳能电池分别获得了 5.27%, 4.22% 和 5.50% 的能量转换效率。采用 1 mmol·L⁻¹ 鹅去氧胆酸(CDCA)共吸附剂对电池进行优化后, 三种染料能量转换效率分别提升到 5.46%, 4.98% 和 6.26%。

关键词 三苯胺; 苯并噻二唑; 有机染料; 光伏性能

Synthesis and Photovoltaic Properties of Organic Dyes Containing Dendritic and 3D Triphenylamine Derivatives

Zhou, Xinyun[†] Xie, Lingchao[†] Wu, Kaile Tan, Songting*

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

Abstract Three organic dyes with dendritic and 3D triphenylamine derivatives as the donor unit, benzoic acid as the acceptor unit and benzothiadiazole (BT) or difluorobenzothiadiazole (DFBT) as the second acceptor were designed and synthesized. The influences of different donors and second acceptors on the photophysical, electrochemical and photovoltaic properties of dye-sensitizers were systematically investigated. The organic dye with dendritic triphenylamine derivative as a donor unit possesses a higher molar absorption coefficient, and the organic dye with 3D triphenylamine derivative (IDTPA) as a donor unit has a broader absorption spectrum. The dye-sensitized solar cells based on three organic dyes achieved power conversion efficiencies of 5.27%, 4.22% and 5.50%, respectively. After optimizing the battery with 1 mmol·L⁻¹ co-adsorbent chenodeoxycholic acid (CDCA), the power conversion efficiencies of the organic dyes were increased to 5.46%, 4.98% and 6.26%, respectively.

Keywords triphenylamine; benzothiadiazole; organic dye; photovoltaic property

自 1991 年 Grätzel 等将多孔 TiO₂ 作为光阳极应用到染料敏化太阳能电池(DSSCs)中以来, DSSCs 得到了广泛的关注与发展^[1~11]。新型结构的染料敏化剂不断被开发出来。其中, 基于钌配合物和卟啉金属配合物的染料敏化太阳能电池能量转换效率分别超过了 11%^[12]和 13%^[13], 然而, 贵金属价格昂贵及资源有限等缺点限制了其广泛应用。不含金属的纯有机染料以结构设计相对简单、制作成本较低等因素得到了人们的重视^[14,15]。研究者们对多种纯有机染料进行了研究, 如香豆素^[16,17]、呌

啉^[18,19]、吩噻嗪^[20,21]、三苯胺^[22~24]、吡啶^[25~27]衍生物染料等。目前基于纯有机染料的 DSSCs 获得了 14.3% 的最高能量转换效率^[28]。

在纯有机染料中, 三苯胺基团及其衍生物具有强的给电子及传输空穴能力, 特别是三苯胺及其衍生物具有非平面结构, 可以有效地减少分子间的 π - π 堆积程度, 从而降低染料在 TiO₂ 薄膜上的聚集^[22,23]。另外, 作为电子受体的苯并噻二唑(BT)也已应用于染料分子中^[29~31]。BT 是一种吸电子的基元, 可以显著降低最低未被占据

* Corresponding author. E-mail: tans2008@163.com

Received February 21, 2019; revised April 14, 2019; published online April 19, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21875204, 51173154).

国家自然科学基金(Nos. 21875204, 51173154)资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work.)

分子轨道(LUMO)能级,减少染料分子的能级带隙,拓宽其吸收光谱,将含 BT 的化合物应用于有机染料敏化太阳能电池可获得高的能量转换效率^[13]。此外,氰基乙酸组分是传统的受体和锚定基团,但氰基的引入会给电子的注入带来负面影响,导致光电压降低^[32]。而以羧基为锚定基团能克服这一缺点。

在我们的前期研究工作中,合成了以树枝状三苯胺衍生物作为给体单元的有机染料分子 **D2**,它具有很高的摩尔吸收系数^[33],而以 3D 三苯胺衍生物(IDTPA)为给体单元的有机染料 **CD1** 和 **CD2** 分别获得了 6.29%和 7.91%的能量转换效率^[34]。本工作在前期研究的基础上,以苯甲酸作为锚定受体单元,引入苯并噻二唑(BT)或双氟苯并噻二唑(DFBT)作为第二受体,在两个受体之间以叁键作为 π 桥,分别以树枝状三苯胺衍生物和 3D 三苯胺衍生物(IDTPA)作为给体单元,合成了两类新型染料敏化剂 **ZD1**、**ZD2** 和 **ZD3**(图 1),对比研究了这两类染料敏化剂的光物理、电化学和光伏性能。

图 1 有机染料 **ZD1**~**ZD3** 的结构式

Figure 1 Chemical structures of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

1 结果与讨论

1.1 有机染料的合成

染料分子 **ZD1**、**ZD2** 和 **ZD3** 的合成路线见 Scheme

1. 化合物 **2**^[35]、**5**^[36]、**7**^[33]和 **12**^[34]分别参考文献合成。化

合物 **2** 和 **3** 或 **4** 在低温下通过 Stille 偶联反应得到化合物 **5** 或 **6**, 产率分别为 19%及 20%。化合物 **7** 与三甲基乙炔基硅通过 Sonogashira 偶联, 然后脱去硅甲基得到化合物 **9**, 两步的产率分别为 59%及 85%。化合物 **9** 再与末端含溴的化合物 **5** 或 **6** 通过 Sonogashira 偶联反应分别得到化合物 **10** 和 **11**, 产率分别为 56%及 57%。然后通过水解反应分别得到目标染料分子 **ZD1**、**ZD2**, 产率分别为 73%及 76%。染料分子 **ZD3** 是通过化合物 **6** 和 **12** 经 Stille 偶联反应, 然后水解得到, 水解反应产率为 71%。中间体和最终染料分子由核磁共振和飞行时间质谱进行表征和确认。

1.2 有机染料的光物理性能

三个有机染料 **ZD1**、**ZD2** 和 **ZD3** 在溶液和 TiO_2 薄膜吸附下的紫外-可见吸收光谱如图 2 所示, 相关数据列于表 1。在溶液中, **ZD1**、**ZD2** 和 **ZD3** 的最大 π - π^* 电子跃迁峰分别是 308, 308 和 379 nm, 对应的摩尔吸收系数分别是 2.72×10^4 , 2.51×10^4 和 $2.06 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此外, 染料 **ZD1**、**ZD2** 和 **ZD3** 的分子间电荷转移(ICT)峰分别是 403, 400 和 550 nm, 对应的摩尔吸收系数

图 2 有机染料的紫外-可见吸收光谱

Figure 2 UV-vis absorption spectra of organic dyes (a) Dilute solutions of CHCl_3 ; (b) TiO_2 films

Regents and conditions: (a) THF, LDA, Bu_3SnCl , -78°C , 12 h. (b) toluene, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, reflux, 12 h. (c) THF, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , NEt_3 , TMSA, reflux, 24 h. (d) THF, TBAF, r.t., 10 min. (e) THF, NEt_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , 60°C , 24 h. (f) THF, H_2O , KOH , 80°C , 4 h. (g) toluene, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, reflux, 24 h.

图式 1 有机染料 ZD1~ZD3 的合成路线
Scheme 1 Synthetic routes of organic dyes ZD1~ZD3

分别是 3.09×10^4 , 2.96×10^4 和 $1.94 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 相对于染料 **ZD1**, 在第二受体单元上加上了两个氟原子的染料 **ZD2** 由于分子间作用力加强, 分子内电荷转移减弱, ICT 峰的吸收系数有所减少. 与染料 **ZD1** 和 **ZD2** 相比, 染料 **ZD3** 的最大 ICT 峰红移了约 150 nm, 这主要归因于在 **ZD3** 中 3D 三苯胺衍生物 (IDTTPA) 给体单元直接与第二受体双氟苯并噻二唑 (DFBT) 相连, ICT 作用更直接^[34,37]. 三个染料的最大摩尔吸收系数均超过钌染料 N719 ($1.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的最大摩尔吸收系数, 表明这三个染料都有较好的光捕获能力.

表 1 有机染料 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的光物理性能

Table 1 Photophysical properties of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

Dye	$\lambda_{\text{abs}}^a / \text{nm} (\epsilon / 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$		$\lambda_{\text{abs}}(\text{film})^b / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^c / \text{nm}$
	$\pi-\pi^*$	ICT		
ZD1	308 (2.72)	403 (3.09)	401	488
ZD2	308 (2.51)	400 (2.96)	394	488
ZD3	379 (2.06)	550 (1.94)	544	709

^a Maximum absorption in CHCl_3 ; ^b Maximum absorption in TiO_2 films;

^c Maximum emission peak in CHCl_3 .

在 TiO_2 膜吸附状态下, **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的最大 ICT 峰分别为 401, 394 和 544 nm. 与在溶液中的最大 ICT 峰相比, **ZD1** 蓝移了 2 nm, **ZD2** 和 **ZD3** 均蓝移了 6 nm. 由于 J 聚集会产生红移现象, H 聚集和去质子化效应会产生蓝移现象^[38]. 因此, 三个染料均存在 H 聚集和去质子化效应, 在制备染料敏化太阳能电池时可以通过加入改善分子间聚集的共吸附剂鹅去氧胆酸 (CDCA) 来提高光伏性能^[17].

1.3 有机染料的发射光谱

有机染料 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的发射光谱如图 3 所示. **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的最大发射峰波长分别为 488, 488 和 709 nm, 其最大 ICT 吸收峰波长分别为 403, 400 和 550 nm. 因此, 可得出 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的 Stokes 位移分别为 85, 88 和 159 nm. 显然, Stokes 位移: **ZD3** > **ZD2** > **ZD1**. 另外, 由标准化的紫外-可见吸收光谱与发射光谱的相应交点对应的波长得到 λ_{int} ^[39], λ_{int} 值分别为 443, 444 和 629 nm.

1.4 有机染料的电化学性能

为了研究有机染料 **ZD1**~**ZD3** 的电化学性质, 利用电化学工作站通过循环伏安法对其分别进行了测试. 测试过程中所用电解液为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁基六氟磷酸铵 (TBAPF_6) 的三氯甲烷溶液, 测试所得数据如图 4 及表 2. 在测试过程中以二茂铁 Fc/Fc^+ 溶液作为参比, 其氧化电位在 0.63 V. 测试结果显示, **ZD1**~**ZD3** 的氧化电位分别为 0.81, 0.79 和 0.60 V. 由于三个染料的氧化电位均比氧化还原电对 (I^-/I_3^- , 0.42 V) 的氧化电位大, 因此

图 3 有机染料 **ZD1**~**ZD3** 在 CHCl_3 溶液中的吸收与荧光发射光谱

Figure 3 Absorption and emission spectra of organic dyes **ZD1**~**ZD3** in CHCl_3

图 4 有机染料 **ZD1**~**ZD3** 的循环伏安曲线

Figure 4 Cyclic voltammograms of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

表 2 有机染料 **ZD1**~**ZD3** 的电化学数据^a

Table 2 Electrochemical properties of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

Dye	$\lambda_{\text{int}} / \text{nm}$	E_{0-0} / eV	E_{ox} / V (vs. NHE)	$E_{\text{red}} / \text{V}$ (vs. NHE)	$E_{\text{gap}} / \text{V}$ (vs. NHE)
ZD1	443	2.80	0.81	-1.99	1.49
ZD2	444	2.79	0.79	-2.00	1.50
ZD3	629	1.97	0.60	-1.37	0.87

^a λ_{int} : λ of the intersection between normalized absorption spectra and emission spectra; $E_{0-0} = 1240 / \lambda_{\text{int}}$. The value of the electrochemical band gap (E_{gap}) is equal to the difference between the reduction potential of the dye and the TiO_2 (-0.5 V vs. NHE) conduction band energy level.

染料被氧化之后有足够的驱动力获得再生, 从而保证电池的正常工^[40].

此外, 还原电位可以通过公式 $E_{0-0} = 1240 / \lambda_{\text{int}}$ 和 $E_{\text{red}} = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ 计算得到, **ZD1**~**ZD3** 的还原电位分别是 -1.99, -2.00 和 -1.37 V. 显然三个染料的还原电位值均要比 TiO_2 导带值 (-0.50 V, vs. NHE) 低. 进一步计算可得到, 三个染料的电化学带隙分别是 1.49, 1.50 和

0.87 eV. 在染料敏化太阳能电池中, 只要电化学带隙大于或等于 0.2 eV 就能很好地使光生电子注入 TiO_2 导带^[41]. 因此, 在三个染料被激发后光生电子均能有效地注入 TiO_2 导带.

1.5 有机染料的理论计算

在密度泛函理论(DFT)计算中, 采用 B3LYP/6-31G*基组得到三个染料的最优化结构(长烷基链简化为甲基), 电子密度分布图及分子能级值, 相应的计算数据和图如图 5 所示. 三个染料分子 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 中三苯胺衍生物给体单元和辅助受体(BT 或者 DFBT)之间以及辅助受体与苯甲酸之间的二面角分别为 $-0.47^\circ/-1.94^\circ$, $-0.75^\circ/-0.84^\circ$, $-0.46^\circ/0.32^\circ$, 其值都很小, 表明整个分子主链都具有很好的线性, 有利于电荷的传输; 而树枝状或 3D 结构的三苯胺侧基可以抑制分子本身的过度聚集.

从三个染料的 HOMO 能级及 LUMO 能级的电子密度分布图可看出, 在 HOMO 能级时, **ZD1** 和 **ZD2** 的电子主要分布在树枝状三苯胺衍生物上, 而 **ZD3** 的电子主要分布在 3D 三苯胺衍生物上及辅助受体(DFBT)等上. 对比结构分析可知, 这是 3D 三苯胺衍生物直接和辅助受体相连导致分子内电荷转移作用更强的结果. 在 LUMO 能级时, 三个染料的电子主要分布在受体苯甲酸和辅助受体上. 说明三个染料都能有效地在分子内进行电荷转移, 这也有利于电子注入 TiO_2 电极. 最后, 从能级值可以计算出相应的能级带隙. **ZD1**, **ZD2** 及 **ZD3**

的能级带隙分别为 1.95, 1.99 及 1.84 eV. **ZD1** 和 **ZD2** 的能级带隙接近, **ZD3** 的能级带隙最小.

1.6 有机染料的光伏性能

为了研究有机染料的光伏性能, 将三个染料分别应用于染料敏化太阳能电池中. **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的 $J-V$ 曲线和入射光子-电子转换效率(IPCE)曲线分别如图 6 和图 7 所示, 相关数据见表 3. 在 AM1.5 的模拟太阳光照射下, 染料 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 在未加 CDCA 的情况下获得的能量转换效率(PCE)分别为 5.27%, 4.22% 和 5.50%. 即能量转换效率 **ZD3** > **ZD1** > **ZD2**. 这是由于 **ZD1** 最大吸收峰的摩尔吸收系数比 **ZD2** 最大吸收峰的摩尔吸收系数大, 而 **ZD3** 吸收光谱比 **ZD1** 和 **ZD2** 更宽. 因而在开路电压和填充因子接近的情况下, J_{sc} 决定了 PCE 的高低. 此外, **ZD2** 的 PCE 比 **ZD1** 更小, 说明在第二受体上引入两个氟原子不能增加光电转换效率. 从图 7 三个染料的 IPCE 曲线可看出, 在未加 CDCA 时, **ZD1** 在 475 nm 附近的 IPCE 值超过 40%, **ZD2** 在 475 nm 附近的 IPCE 值超过 60%, **ZD3** 在 600 nm 附近的 IPCE 值超过 60%. 显然, 在 475 nm 附近 **ZD1** 比 **ZD2** 具有更大的 IPCE 值. 这与 **ZD1** 的 J_{sc} (10.58 mA/cm^2) 比 **ZD2** 的 J_{sc} (8.24 mA/cm^2) 更大一致. 此外, **ZD3** 相对 **ZD1** 或 **ZD2** 在靠近 700 nm 的区域有更大的 IPCE 值, 这既和三个染料在固体薄膜上的吸收情况一致, 又能解释 **ZD3** 具有最大的 J_{sc} (11.18 mA/cm^2). 但与前一研究^[34]的 **CD2** 相比较, 由于 **ZD3** 中引入叁键, 导致最大吸收的摩尔吸

图 5 染料的最优化结构、电子密度分布图、能级值及能级带隙

Figure 5 Calculated molecular coplanarity, molecule orbitals and energy levels and band gaps of the dyes

收系数($2.06 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)比 **CD2** 的($3.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)要小, 其 J_{sc} 也小于 **CD2** (14.86 mA/cm^2). 在加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CDCA 后, 三个染料的 IPCE 值均有所增大, 这与三个染料的 J_{sc} 和 PCE 值均变大一致.

图6 有机染料 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的电流密度-电压曲线
Figure 6 Photocurrent density-photovoltage (J - V) curves of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

图7 有机染料 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的 IPCE 曲线
Figure 7 IPCE curves of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

表3 有机染料 **ZD1**~**ZD3** 的光伏性能

Table 3 Photovoltaic performance of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

Sample	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	PCE/%	FF	$\Gamma/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$
ZD1	10.58	0.69	5.27	0.73	3.3×10^{-7}
ZD1 +CDCA	11.30	0.67	5.46	0.72	2.7×10^{-7}
ZD2	8.24	0.69	4.22	0.74	9.8×10^{-8}
ZD2 +CDCA	9.43	0.69	4.98	0.77	7.2×10^{-8}
ZD3	11.18	0.70	5.50	0.70	4.3×10^{-7}
ZD3 +CDCA	12.33	0.69	6.26	0.74	1.8×10^{-7}

为了进一步研究染料在 TiO_2 薄膜上的聚集对染料光伏性能的影响, 在染料吸附 TiO_2 薄膜的过程中分别加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CDCA. 共吸附剂 CDCA 在一定程度上可以改善染料在 TiO_2 薄膜上的吸附状态, 抑制染料分子本身聚集, 从而影响染料敏化剂的光伏性能^[17]. 在加

入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CDCA 后, 三个染料的 J_{sc} 均有较大幅度的提高, **ZD1** 的 J_{sc} 由 10.58 mA/cm^2 提高到 11.30 mA/cm^2 , **ZD2** 的 J_{sc} 由 8.24 mA/cm^2 提高到 9.43 mA/cm^2 , **ZD3** 的 J_{sc} 由 11.18 mA/cm^2 提高到 12.33 mA/cm^2 . 最终, 在加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CDCA 后三个染料能量转换效率均有所提高, 分别提高到 5.46%, 4.98% 和 6.26%. 此外, 对染料在 TiO_2 薄膜上的吸附性能也进行了测试, 通过一定浓度的碱性溶液对吸附在 TiO_2 薄膜上的染料进行解吸附, 通过兰格缪尔公式计算出染料在相应情况下的吸附量 Γ , 其结果如表 3 所示. 在加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CDCA 后, 三个染料的吸附量均变小, 这在一定程度上说明了添加 CDCA 能改善染料分子在 TiO_2 薄膜上的聚集状态.

1.7 有机染料的电化学阻抗

在黑暗的环境中测得了有机染料的电化学阻抗 (EIS) 如图 8 所示, 从染料的 Nyquist 图可以看出, 染料的 Nyquist 曲线都包含了两个半圆, 其中位于高频区的小半圆 (R_{ec}) 表示了对电极 Pt(阴极)和电解质界面间发生的电荷转移情况, 而位于中频区的大半圆 (R_{rec}) 则对应于阳光极(吸附 TiO_2 的 FTO)/染料敏化剂/电解质界面产生的电荷转移情况. 因为处于 Pt 电极和电解质界面上电荷转移得太快, 所以位于高频区的小半圆可以忽略不计. 因此我们在分析阻抗时只考虑大半圆的阻抗. 大半圆的最高纵坐标点所对应的横坐标值表示 TiO_2 /染料/电解质界面上的复合阻抗, 其值越大, 暗电流越小, 电子复合率越低, 开路电压 (V_{oc}) 越大. 染料 **ZD3** 的 R_{rec} 值最大, **ZD2** 的 R_{rec} 值最小. 这表明 **ZD3** 能更有效地抑制注入电子在电解质中进行电荷复合, 从而有利于 V_{oc} 的增大.

图8 有机染料 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的 Nyquist 图
Figure 8 Nyquist plots of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

此外, 基于三种染料敏化电池的 Bode 图如图 9 所示, 图中高频区(右)和中频区(左)的峰分别对应于

Nyquist 图中的小半圆(左)和大半圆(右). 中频区峰值频率的倒数被看做电子寿命, 与 TiO_2 /染料/电解质界面之间的电荷转移过程相对应. 因此, 从图上看, **ZD2** 电子寿命最小, 其电子复合几率最大, 与阻抗图一致.

图9 有机染料 **ZD1**~**ZD3** 的 Bode 图
Figure 9 Bode plots of organic dyes **ZD1**~**ZD3**

2 结论

以树枝状双三苯胺衍生物作为给体单元, 苯甲酸作为锚定受体单元, 引入 BT 或 DFBT 作为第二受体, 在两个受体之间以叁键作为 π 桥, 设计合成了新型染料敏化剂 **ZD1** 和 **ZD2**. 同时将给体单元替换成具有 3D 结构的 IDTPA, 得到新的染料敏化剂 **ZD3**. 以树枝状三苯胺衍生物为给体单元的有机染料 **ZD1** 和 **ZD2** 具有较高的摩尔吸收系数, 且第二受体 BT 上不含 F 原子的染料 **ZD1** 的摩尔吸收系数最高. 以 3D 三苯胺衍生物 (IDTPA) 为给体单元的有机染料 **ZD3** 具有最宽的吸收光谱, 获得了最高的短路电流密度和能量转换效率. 此外, 加入共吸附剂 CDCA 可以改善有机染料在二氧化钛膜上的吸附状况, 染料 **ZD1**, **ZD2** 和 **ZD3** 的能量转换效率分别提高到 5.46%, 4.98% 和 6.26%.

3 实验部分

3.1 主要仪器及试剂

核磁共振谱采用 Bruker ARX400 (400 MHz) 核磁共振仪, 质谱采用 Bruker Autoflex III 型飞行时间质谱仪, 紫外-可见光谱和荧光光谱采用 Perkin Elmer 公司的 PE Lamda 25 型紫外可见光谱仪和 LS-50 型荧光光谱仪, C-V 曲线使用 EG&G Princeton Applied Research Model 273 型电化学工作站, 电池的 J-V 曲线和入射单色光子-电子转化效率 (IPCE) 分别采用 Keithley 2602 和 Zolix Omni- λ 150 单色仪.

实验所用到的原料和试剂均为分析纯. 甲苯和四氢

呋喃与钠回流, 加入二苯甲酮变蓝后, 常压蒸馏. 三乙胺与氢化钙回流, 常压蒸馏. 其它试剂未经过进一步处理. 化合物 **1** 从安耐吉有限公司购买, 化合物 **3** 和 **4** 从苏州纳凯科技公司购买.

3.2 有机染料的合成

3.2.1 4-((7-溴-5,6-二氟苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基)乙炔基)苯甲酸甲酯(**6**)的合成

向装有球形冷凝管的 100 mL 两口圆底烧瓶中依次加入化合物 **2** (0.83 g, 5.06 mmol)、化合物 **4** (3.00 g, 9.09 mmol) 以及 40 mL 无水甲苯, 抽真空 4 次, 在 N_2 氛围下加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (100 mg, 0.14 mmol), 回流避光反应过夜. 减压去除甲苯, 剩余粗产物用二氯甲烷/甲醇进行重结晶. 所得固体经硅胶柱层析[洗脱剂: $V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) = 1 : 1$], 得 0.41 g 白色固体, 产率为 20%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.95 (s, 3H); MALDI-TOF MS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{BrF}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 407.9380, found 407.7667.

3.2.2 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2-((2-乙基己基)氧基)-5-((三甲基硅烷基)乙炔基)-1,3-亚苯基)双(乙烯-2,1-二基))双((*N,N*-二对甲苯基)甲苯胺)(**8**)的合成

向装有球形冷凝管的 100 mL 三口圆底烧瓶中依次加入化合物 **7** (1.00 g, 1.14 mmol), 40 mL 无水四氢呋喃 (THF), 抽真空 4 次, 在 N_2 氛围下依次加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (131 mg, 0.11 mmol) 和 CuI (21 mg, 0.11 mmol) 以及 10 mL 三乙胺, 50 $^\circ\text{C}$ 搅拌 1 h. 然后加入三甲基乙炔基硅 (560 mg, 5.7 mmol), 回流避光反应 24 h. 待反应体系冷却至室温, 将反应液倒入 100 mL 蒸馏水中, 搅拌 5 min, 然后用 CH_2Cl_2 萃取 (100 mL $\times$ 3), 饱和食盐水洗涤 (100 mL $\times$ 3), 再用无水 MgSO_4 干燥, 静置过滤, 减压去除溶剂, 粗产物经硅胶柱层析[洗脱剂: $V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) = 3 : 1$], 得 0.60 g 黄色固体, 产率为 59%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.62 (s, 2H), 7.35 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.27 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.09~6.98 (m, 22H), 3.70 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 2.32 (s, 12H), 1.75~1.73 (m, 1H), 1.67~1.62 (m, 2H), 1.42~1.29 (m, 6H), 0.96~0.82 (m, 6H), 0.27 (s, 9H); MALDI-TOF MS calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{OSi}$ 896.5101, found 896.4069.

3.2.3 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2-((2-乙基己基)氧基)-5-乙炔基-1,3-亚苯基)双(乙烯-2,1-二基))双((*N,N*-二对甲苯基)甲苯胺)(**9**)的合成

向 100 mL 单口圆底烧瓶中依次加入化合物 **8** (0.60 g, 0.67 mmol), 50 mL THF 及四丁基氟化铵 (TBAF) (1.3 mL, 1 mol/L in THF), 室温下反应 10 min. 将反应液倒入 100 mL 蒸馏水中, 搅拌 5 min, 然后用 CH_2Cl_2 萃取 (100 mL $\times$ 3), 饱和食盐水洗涤 (100 mL $\times$ 3), 再用无水

MgSO₄ 干燥, 静置过滤, 减压去除溶剂, 粗产物经硅胶柱层析[洗脱剂: *V*(二氯甲烷):*V*(石油醚)=2:1], 得 0.47 g 黄色固体, 产率为 85%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.64 (s, 2H), 7.35 (d, *J*=8.6 Hz, 4H), 7.27 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.09~6.98 (m, 22H), 3.70 (d, *J*=5.5 Hz, 2H), 3.05 (s, 1H), 2.32 (s, 12H), 1.75~1.73 (m, 1H), 1.49~1.25 (m, 8H), 0.96~0.80 (m, 6H); MALDI-TOF MS calcd for C₆₀H₆₀N₂O 824.4706, found 824.3765.

3.2.4 4-((7-((3,5-双((*E*)-4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基)-4-((2-乙基己基)氧基)苯基)乙炔基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基)乙炔基)苯甲酸甲酯(**10**)的合成

向带有冷凝管的 50 mL 两口圆底烧瓶中依次加入化合物 **5** (45 mg, 0.12 mmol)、化合物 **9** (100 mg, 0.12 mmol), 30 mL THF 以及 7 mL 三乙胺, 用液氮对体系进行冷冻处理, 抽真空 4 次, 在 N₂ 氛围下依次加入 Pd(PPh₃)₄ (21 mg, 0.02 mmol) 和 CuI (3 mg, 0.02 mmol), 60 °C 反应 24 h. 将反应液倒入 100 mL 蒸馏水中, 搅拌 5 min, 然后用 CH₂Cl₂ 萃取(100 mL×3), 饱和食盐水洗涤(100 mL×3), 再用无水 MgSO₄ 干燥, 静置过滤, 减压去除溶剂, 粗产物经硅胶柱层析[洗脱剂: *V*(石油醚):*V*(二氯甲烷)=2:1], 得 75 mg 黄色固体, 产率为 56%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.08 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.83 (d, *J*=9.3 Hz, 4H), 7.74 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.49~7.29 (m, 6H), 7.22~6.85 (m, 22H), 3.95 (s, 3H), 3.76 (s, 2H), 2.33 (s, 12H), 1.82~1.75 (m, 1H), 1.31~1.25 (m, 8H), 0.96~0.83 (m, 6H); MALDI-TOF MS calcd for C₇₆H₆₈N₄O₃S 1116.5012, found 1116.3001.

3.2.5 4-((7-((3,5-双((*E*)-4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基)-4-((2-乙基己基)氧基)苯基)乙炔基)-5,6-二氟苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基)乙炔基)苯甲酸甲酯(**11**)的合成

化合物 **11** 的合成步骤类似于化合物 **10** 的合成步骤, 只需将化合物 **5** 替换为化合物 **6** (49 mg, 0.12 mmol) 即可. 产率为 57%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.11~8.08 (m, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.77 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.42~7.28 (m, 6H), 7.18~6.90 (m, 22H), 3.96 (s, 3H), 3.75 (d, *J*=5.3 Hz, 2H), 2.33 (s, 12H), 1.77 (s, 1H), 1.31~1.26 (m, 8H), 0.96~0.83 (m, 6H); MALDI-TOF MS calcd for C₇₆H₆₆F₂N₄O₃S 1152.4824, found 1152.3013.

3.2.6 染料 **ZD1** 的合成

向装有冷凝管的 100 mL 两口圆底烧瓶中依次加入化合物 **10** (0.62 g, 0.55 mmol), THF/H₂O (40 mL, *V*:*V*=1:1) 和氢氧化钾 (0.25 g, 4.46 mmol), 抽真空 4 次, 在 N₂ 氛围下 80 °C 反应 4 h. 将反应液倒入 100 mL 蒸馏水中, 搅拌 5 min, 然后用 CHCl₃ 萃取(100 mL×3), 饱和食盐水洗涤(100 mL×3), 再用无水 MgSO₄ 干燥, 静置过滤,

减压去除溶剂, 粗产物经硅胶柱层析[洗脱剂: *V*(三氯甲烷):*V*(甲醇)=10:1], 得 0.44 g 黄色固体, 产率为 73%. m.p. 230~232 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.13 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.83 (d, *J*=12.0 Hz, 4H), 7.77 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.38 (d, *J*=8.6 Hz, 4H), 7.29 (d, *J*=12.6 Hz, 2H), 7.19~6.93 (m, 22H), 3.75 (d, *J*=5.5 Hz, 2H), 2.33 (s, 12H), 1.81 (s, 1H), 1.31~1.25 (m, 8H), 0.96~0.83 (m, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 166.46, 155.37, 154.38, 148.07, 145.06, 132.89, 132.30, 131.92, 130.50, 130.09, 129.63, 129.61, 128.20, 127.43, 127.22, 124.91, 122.16, 119.98, 118.15, 98.32, 96.32, 88.11, 84.64, 65.59, 41.01, 30.75, 29.74, 29.46, 23.92, 23.15, 20.87, 14.15, 11.47; MALDI-TOF MS calcd for C₇₅H₆₆N₄O₃S 1102.4856, found 1102.1807. Anal. calcd for C₇₅H₆₆N₄O₃S: C 81.64, H 6.03, N 5.08; found C 81.55, H 6.09, N 5.06.

3.2.7 染料 **ZD2** 的合成

染料 **ZD2** 的合成方法与染料 **ZD1** 的合成方法类似, 唯一不同的是化合物 **10** 用化合物 **11** (0.50 g, 0.43 mmol) 代替, 得到 0.37 g 黄色固体, 产率为 76%. m.p. 243~244 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.21~8.13 (m, 2H), 7.89~7.64 (m, 4H), 7.38 (d, *J*=7.4 Hz, 4H), 7.30 (d, *J*=4.5 Hz, 2H), 7.19~6.94 (m, 22H), 3.75 (d, *J*=4.9 Hz, 2H), 2.32 (s, 12H), 1.77 (s, 1H), 1.30~1.25 (m, 8H), 0.96~0.83 (m, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 166.34, 155.72, 150.28, 148.08, 145.03, 133.74, 132.88, 132.40, 132.08, 130.68, 130.37, 129.98, 129.70, 128.27, 127.45, 126.49, 124.93, 122.10, 119.72, 117.67, 104.52, 102.02, 80.84, 70.61, 63.06, 41.01, 31.96, 30.73, 29.75, 29.47, 23.88, 23.17, 20.89, 14.17, 11.49; MALDI-TOF MS calcd for C₇₅H₆₄F₂N₄O₃S 1138.4667, found 1137.5554. Anal. calcd for C₇₅H₆₄F₂N₄O₃S: C 79.06, H 5.66, N 4.92; found C 79.19, H 5.74, N 4.87.

3.2.8 4-((7-(6-(二对甲苯基氨基)-4,4-二对甲苯基-4*H*-茚并[1,2-*b*]噻吩-2-基)-5,6-二氟苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基)乙炔基)苯甲酸甲酯(**13**)的合成

向装有球形冷凝管的 100 mL 两口圆底烧瓶中依次加入化合物 **12** (0.30 g, 0.42 mmol)、**6** (0.21 g, 0.51 mmol) 以及 50 mL 无水甲苯, 抽真空 4 次, 在 N₂ 氛围下加入 Pd(PPh₃)₄ (80 mg, 0.07 mmol), 回流避光反应 1 d. 将反应液倒入 100 mL 蒸馏水中, 搅拌 5 min, 然后用 CH₂Cl₂ 萃取(100 mL×3), 饱和食盐水洗涤(100 mL×3), 再用无水 MgSO₄ 干燥, 静置过滤, 减压去除溶剂, 所得固体经硅胶柱层析[洗脱剂: *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=15:1], 粗产物再经过二氯甲烷/甲醇重结晶, 得 0.20 g 紫色

固体, 产率为 54%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.30 (s, 1H), 8.08 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.18~6.89 (m, 18H), 3.95 (s, 3H), 2.31 (s, 12H). MALDI-TOF MS calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{39}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ 875.2452, found 875.1281.

3.2.9 染料 ZD3 的合成

染料 ZD3 的合成方法与染料 ZD1 的合成方法类似, 唯一不同的是化合物 10 用化合物 13 (0.50 g, 0.57 mmol) 代替. 得到 0.35 g 紫色固体, 产率为 71%. m.p. > 300 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.30 (s, 1H), 8.13 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.37 (s, 1H), 7.18~6.89 (m, 18H), 2.31 (s, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 170.21, 155.51, 155.09, 145.00, 141.63, 136.41, 132.83, 131.99, 130.17, 129.88, 129.05, 127.90, 124.73, 121.43, 120.71, 120.47, 100.11, 99.52, 63.15, 21.02, 20.87; MALDI-TOF MS calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ 861.2295, found 861.0813. Anal. calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ C 75.24, H 4.33, N 4.87; found C 75.13, H 4.44, N 4.80.

3.3 染料吸附量的测量

先将纳米晶 TiO_2 薄膜电极吸附有机染料, 然后将相应 TiO_2 薄膜电极浸泡在乙醇和蒸馏水的体积比为 1:1 的 NaOH 乙醇/蒸馏水溶液中 (5 mL, 0.5 mol/L) 进行脱吸附. 浸泡 12 h 后, 测得脱吸附液的紫外-可见吸收光谱, 并得到某一波长下的摩尔吸收系数. 再根据兰格缪尔公式计算出吸附量^[23].

3.4 染料敏化太阳能电池的制备和光伏性能测试

TiO_2 溶胶的制备及 FTO 导电玻璃的预处理参考文献进行^[23, 32].

将 FTO 放入 40 mmol·L⁻¹ 的 TiCl_4 溶液, 70 °C 恒温 30 min, 使其导电面沉积一层致密的 TiO_2 薄膜. 将处理好的 TiO_2 胶体均匀铺展在 TiO_2 薄膜表面, 使其厚度约为 10 μm . 然后, 放入马弗炉, 升温到 450 °C, 热处理 30 min. 自然冷却至室温, 取出导电玻璃. 最后, 将制好的光阳极 TiO_2 薄膜剪裁成所需大小的薄片. 将薄片浸泡在事先配好的待测染料溶液中 (0.4 mmol·L⁻¹, 二氯甲烷), 吸附 10 h. 以铂片为阴极, 以氧化还原电对 (I^-/I_3^-) 为有机电解质对其进行组装, 制备成染料敏化太阳能电池, 然后用模具夹进行固定, 并对其光伏性能进行测试.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 6, 8, 9, 10, 11, ZD1~ZD3 的 ^1H NMR, ^{13}C NMR 及质谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

[1] O'regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.

- [2] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- [3] Clifford, J. N.; Martínez-Ferrero, E.; Viterisi, A.; Palomares, E. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1635.
- [4] Wu, Y.-Z.; Zhu, W. H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2039.
- [5] Kou, D.-X.; Liu, W.-Q.; Hu, L.-H.; Chen, S.-H.; Huang, Y.; Dai, S.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1149 (in Chinese). (寇东星, 刘伟庆, 胡林华, 陈双宏, 黄阳, 戴松元, 化学学报, **2013**, 71, 1149.)
- [6] 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.)
- [7] 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.)
- [8] Li, J.; Kong, F.-T.; Zhang, C.-N.; Liu, W.-Q.; Dai, S.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 1357 (in Chinese). (李洁, 孔凡太, 张昌能, 刘伟庆, 戴松元, 化学学报, **2010**, 68, 1357.)
- [9] 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.)
- [10] 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.)
- [11] 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.)
- [12] Cao, Y.-M.; Bai, Y.; Yu, Q.-J.; Cheng, Y.-M.; Liu, S.; Shi, D.; Gao, F.-F.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6290.
- [13] 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.
- [14] Gupta, K.; Singh, S. P.; Islam, A.; Han, L.; Chandrasekharan, M. *Electrochim. Acta* **2015**, 174, 581.
- [15] Mishra, A.; Fischer, M. K.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2474.
- [16] Han, L.; Zhou, X.; Ye, Q.; Li, Y.-J.; Gao, J.-R. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1000 (in Chinese). (韩亮, 周雪, 叶青, 李郁锦, 高建荣, 有机化学, **2013**, 33, 1000.)
- [17] Wang, Z.-S.; Cui, Y.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17011.
- [18] Su, J.-Y.; Chen, Y.; Wu, Y.-G.; Ghimire, R. P.; Xu, Y.-J.; Liu, X.-J.; Wang, Z.-H.; Liang, M. *Electrochim. Acta* **2017**, 254, 191.
- [19] Han, L.; Wu, L.; Tong, Y.-Z.; Zu, X.-Y.; Jiang, S.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2940 (in Chinese). (韩亮, 吴靓, 童永正, 祖晓燕, 蒋绍亮, 有机化学, **2017**, 37, 2940.)
- [20] Chen, S.-G.; Jia, H.-L.; Ju, X.-H.; Zheng, H.-G. *Dyes Pigm.* **2017**, 146, 127.
- [21] Zhu, B.-Y.; Wu, L.; Ye, Q.; Gao, J.-R.; Han, L. *Tetrahedron* **2017**, 73, 6307.
- [22] 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.)
- [23] Cao, Z.-C.; He, Z.; Deng, L.-J.; Tan, S.-T. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 340 (in Chinese). (曹镇财, 何舟, 邓利军, 谭松庭, 有机化学, **2014**, 34, 340.)
- [24] Li, Q.-Q.; Shi, J.; Li, H.-Y.; Li, S.; Zhong, C.; Guo, F.-L.; Peng, M.; Hua, J.-L.; Qin, J.-G.; Li, Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 6689.
- [25] Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
- [26] Wu, Y.-Z.; Zhang, X.; Li, W.-Q.; Wang, Z.-S.; Tian, H.; Zhu, W.-H. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 149.
- [27] Li, Q.-Q.; Lu, L.-L.; Zhong, C.; Shi, J.; Huang, Q.; Jin, X.-B.; Peng,

- T.-Y.; Qin, J.-G.; Li, Z. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14588.
- [28] Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.; Hanaya, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894.
- [29] Liu, Z.-X.; Duan, K.-K.; Guo, H.; Deng, Y.-H.; Huang, H.-L.; Yi, X.-Y.; Chen, H.-J.; Tan, S.-T. *Dyes Pigm.* **2017**, *140*, 312.
- [30] Zhu, H.-B.; Li, W.-Q.; Wu, Y.-Z.; Liu, B.; Zhu, S.-Q.; Li, X.; Agren, H.; Zhu, W.-H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1026.
- [31] Han, L.; Zu, X.-Y.; Cui, Y.-H.; Wu, H.-B.; Ye, Q.; Gao, J.-R. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1536.
- [32] Pan, B.; Zhu, Y.-Z.; Qiu, C.-J.; Wang, B.; Zheng, J.-O. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 215 (in Chinese).
(潘彬, 朱义州, 邱昌娟, 王冰, 郑健禺, 化学学报, **2018**, *76*, 215.)
- [33] Chen, H.-J.; Huang, H.; Huang, X.-W.; Clifford, J. N.; Forneli, A.; Palomares, E.; Zheng, X.-Y.; Zheng, L.-P.; Wang, X.-Y.; Shen, P.; Zhao, B.; Tan, S.-T. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3280.
- [34] Huang, H.-L.; Chen, H.-J.; Long, J.; Wang, G.; Tan, S.-T. *J. Power Sources* **2016**, *326*, 438.
- [35] Forster, F.; Rendón López, V.-M.; Oestreich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1259.
- [36] Song, X.-R.; Zhang, W.-W.; Li, X.; Jiang, H.-Y.; Shen, C.; Zhu, W.-H. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9203.
- [37] Liu, Y.-H.; Cao, Y.-M.; Zhang, W.-W.; Stojanovic, M.; Dar, M. I.; Péchy, P.; Saygili, Y.; Hagfeldt, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *130*, 14321.
- [38] Chen, R.-K.; Yang, X.-C.; Tian, H.-N.; Sun, L.-C. *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *189*, 295.
- [39] Shen, P.; Liu, Y.-J.; Huang, X.-W.; Zhao, B.; Xiang, N.; Fei, J.-J.; Liu, L.-M.; Wang, X.-Y.; Huang, H.; Tan, S.-T. *Dyes Pigm.* **2009**, *83*, 187.
- [40] Liu, X.-S.; Cao, Z.-C.; Huang, H.-L.; Liu, X.-X.; Tan, Y.-Z.; Chen, H.-J.; Pei, Y.; Tan, S.-T. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 400.
- [41] Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597.

(Zhao, C.)