

文章编号: 1673-9981(2010)04-0241-04

新型咪唑基染料敏化太阳能电池性能研究*

彭锦安, 方晓明, 曹德榕

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘要:合成了一种咪唑基为给体、氰基丙烯酸为受体结构的新型有机染料(1,6-双-[3-(2-氰基丙烯酸)-咪唑]-己烷4,并对它的染料敏化太阳能电池性能进行了研究.结果表明,这种咪唑基有机染料敏化的太阳能电池的光电转换效率是其对应的模型染料(9-乙基-3-(2-氰基丙烯酸)-咪唑7)敏化太阳能电池的3.5倍.

关键词:染料敏化太阳能电池; 给体-受体; 染料; 咪唑

中图分类号: TQ618.97

文献标识码: A

染料敏化太阳能电池(DSSCs)是新一代将太阳能转化为电能的装置^[1].由于其制备工艺简单、转换效率高而成为近十几年来的研究热点.目前,光电转换效率最高的光敏染料是钌多吡啶配合物(效率达到了11%)^[2].然而,钌属于稀有贵金属,钌多吡啶配合物的分离提纯也有相当的难度,限制了其DSSCs大规模实用化的进程.不含金属的有机光敏染料由于其具有较高的摩尔吸光系数,合成和提纯比较简单,价格低廉及环境友好等诸多优点^[3],近年来在

DSSCs中得到广泛的应用^[4-5],并取得了高达10%的光电转换效率^[6],展示了其巨大的发展潜力.

咪唑是一种富电子的含氮杂环化合物,以其为电子给体的染料被广泛用于染料敏化太阳能电池的研究^[7-9],其中最高光电转换效率达7.7%^[7].目前,还没有以咪唑为电子给体、氰基丙烯酸为电子受体的双链染料的报道.本文设计并合成了新型咪唑基染料(图1).该染料具有结构简单,合成容易,在电极上结合牢固,具有两个电子转移通道等特点.

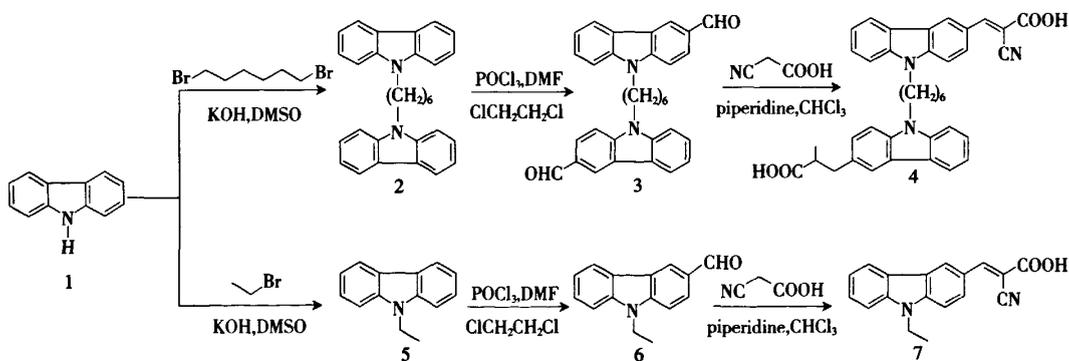


图1 新型咪唑基染料4及其模型染料7的合成

收稿日期: 2010-10-25

* 基金项目: 国家自然科学基金(20872038); 广东省科技厅资助项目(2007A010500011)

作者简介: 彭锦安(1985-), 男, 广东梅州人, 硕士研究生.

1 试验部分

1.1 原料及主要设备

所用试剂均为分析纯. 溶剂按照常规方法干燥. 所有反应均在 N_2 保护下进行. 熔点用 Tektronix X4 显微熔点仪测定(温度计未经校正); 1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Bruker DRX-400 核磁共振仪测定(内标 TMS); 质谱用 Esquire HCT PLUS 色谱-质谱联用仪测定; 紫外吸收光谱用 Shimadzu UV-2450 分光光度计测定.

1.2 6-双咪唑正己烷 2 的合成

将 1.67 g (10 mmol) 的咪唑溶于 15 mL DMSO 中, 加入 KOH (2.24 g, 40 mmol), 在室温下剧烈搅拌 20 min. 滴加 1.22 g (5 mmol) 的 1,6-二溴己烷, 继续反应 48 h. 反应结束后倒入冰水中剧烈搅拌, 过滤, 固体溶解于二氯甲烷中, 水洗 3 次, 干燥, 过滤, 除去溶剂, 粗产物用乙醇重结晶得到 1.42 g (3.41 mmol) 产物, 收率为 68%. 熔点: 126~127°C (文献值^[11]: 126°C).

1.3 1,6-双(3-甲酰基咪唑)正己烷 3 的合成

将 $POCl_3$ (1.23 g, 8 mmol) 缓慢加入到冰浴冷却的 DMF (731 mg, 10 mmol) 中, 然后撤去冰浴, 室温下剧烈搅拌反应 1 h. 缓慢滴加 1,6-双咪唑正己烷 (416 mg, 1 mmol) 的 1,2-二氯乙烷 (15 ml) 溶液, 在 85°C 下回流反应 24 h. 反应结束后冷却, 倒入适量冷水, 滴加 2 M 的 NaOH 溶液调节 pH \approx 6, 搅拌 2 h, 分液, 再用二氯甲烷萃取 3 次, 合并有机层, 水洗 3 次, 干燥, 浓缩, 粗产物通过柱层析分离提纯[洗脱剂: V(二氯甲烷): V(石油醚)=1:1], 得到 363 mg (0.77 mmol) 产物, 收率为 77%. 熔点: 164~166°C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 10.05 (2H, s), 8.55 (2H, d, $J=1.2$ Hz), 8.11 (2H, d, $J=7.6$ Hz), 7.92 (2H, dd, $J_1=1.2$ Hz, $J_2=1.2$ Hz), 7.45~7.49 (2H, m), 7.24~7.34 (6H, m), 4.22 (4H, t), 1.78~1.82 (4H, m), 1.31~1.35 (4H, m).

1.4 1,6-双[3-(2-氰基丙烯酸)咪唑]正己烷 4 的合成

将 1,6-双-(3-甲酰基咪唑)正己烷 (236 mg, 0.5 mmol) 加入到 15 ml 氯仿中, 加入氰基乙酸 (425 mg, 5 mmol), 滴加 8 滴哌啶, 在 75°C 下搅拌反应 8

h. 反应结束后冷却, 滴加 0.1 M 的盐酸, 调节 pH \approx 3, 搅拌 30 min, 过滤, 固体干燥后进行柱层析分离[洗脱剂: V(二氯甲烷): V(乙酸)=30:1], 得到 243 mg (0.40 mmol) 产物, 收率为 80%. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 8.80 (2H, s), 8.44 (2H, s), 8.24 (2H, d, $J^L=8.4$ Hz), 8.13 (2H, d, $J=7.6$ Hz), 7.68 (2H, d, $J=8.8$ Hz), 7.57 (2H, t), 7.50 (2H, t), 7.30 (2H, t), 4.33 (4H, t), 1.65~1.68 (4H, m), 1.23~1.26 (4H, m); ^{13}C NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 164.06, 155.17, 142.57, 140.59, 127.65, 126.81, 125.46, 122.41, 122.23, 121.88, 120.46, 120.27, 117.28, 110.07, 98.25, 42.37, 28.16, 25.91; ESI-MS (m/z): 605.4 ($[M-H]^-$). Elem. Anal. Calc. for $C_{38}H_{30}N_4O_4$: C, 75.23; H, 4.98; N, 9.24. Found: C, 75.21; H, 4.99; N, 9.23.

1.5 9-乙基-3-(2-氰基丙烯酸)咪唑 7 的合成

按照文献[11]的方法合成, 所得产物的 HNMR 与文献[11]一致.

2 结果与讨论

2.1 染料 4 和 7 的紫外—可见吸收光谱

染料 4 和 7 的四氢咪喃溶液的紫外—可见吸收光谱见图 2. 从图 2 可以看出, 染料 4 和 7 的吸收光谱的波型相同, 在紫外区域有较强的吸收, 最大吸收波长都为 387 nm (表 1), 而 4 的摩尔消光系数接近 7 的两倍, 这主要是 4 较 7 多了一倍的 D-A 共轭结构所致.

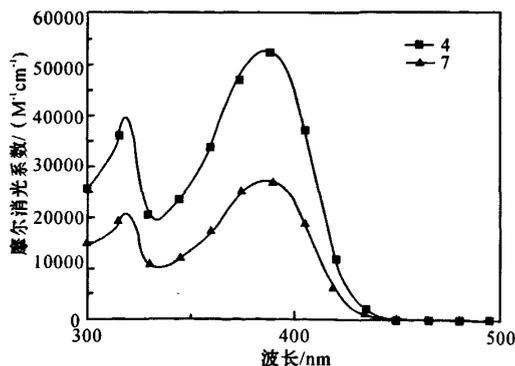


图 2 染料在 THF 中的紫外吸收光谱

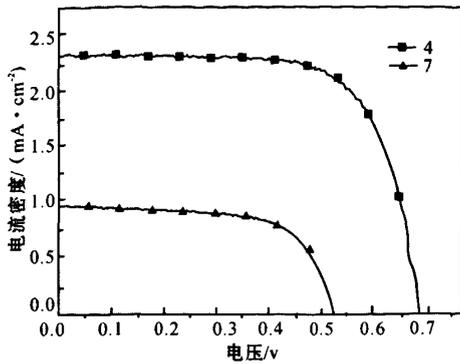


图3 染料敏化太阳能电池的J-V曲线图

2.2 纳米晶二氧化钛电极的制备

在经过预处理的光阳极基板上,将分散好的P25料浆通过丝网印刷制备面积为直径5.5 mm(面积为0.237 cm²),厚度为10~15 μm的圆形纳米多孔TiO₂薄膜材料,并在450℃下保持30 min后缓慢降温,再将其浸于40 mmol/L TiCl₄水溶液中,升温至70℃处理半小时,取出后用去离子水冲洗干净,置于马弗炉中500℃再次烘焙半小时,待温度降至40℃时将膜浸入到2×10⁻⁴ mol/L的染料溶液中浸泡20 h.取出敏化膜用相应的溶剂冲洗膜的两面,除掉表面上物理吸附的染料,吹干后待测.

2.3 电池的组装与测量

对电极用磁控溅射的方法制得,对电极与TiO₂

膜用热封膜(Surlyn 1702,60 μm厚,美国杜邦公司)组装成三明治结构进行测试.电解液的组成是0.134g LiI、0.127g I₂、1.596g 碘盐和0.676g 4-叔丁基吡啶溶解在10 ml干燥的乙腈溶液.染料敏化太阳能电池的光电特性数据采用以下方法测得:在100 mW/cm²强度的白光辐照下,由KEITHLEY2400数字源表向电池提供一个偏压,记录电路中电流与电压关系便得到I-V曲线图,根据I-V曲线图得到光电特性数据.实验中白光由150W太阳光模拟器(9600, Oriol, USA)提供,并用标准硅电池进行校准(美国 Oriol 公司提供的M-95510).所用的染料敏化太阳能电池面积均为0.237cm².

2.4 染料敏化太阳能电池的性能

图3是染料4和7作为敏化剂制备的太阳能电池的J-V曲线,相应的电池参数如表1.从图3可以看到,新型染料4的太阳能电池的电流密度要远远大于模型染料7,使得染料4的电池的光电转化效率要远远高于染料7的电池的光电转化效率(3.5倍).这表明,这种新型结构的染料分子可以大大提高电池的光电转换效率.另外,从表1可以看出,在相同的测试条件下,染料4的太阳能电池的短路电流密度要远远大于染料7.这可能是由于染料4中作为连接基的烷基链阻止了I₃⁻接近TiO₂表面与注入电荷复合,抑制了暗电流的产生,提高了电子注入效率,从而提高了总的电池效率^[12].

表1 染料4和7及其太阳能电池的基本参数

染料	最大吸收波长 /nm	摩尔消光系数 /(10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)	短路电流密度 /(mA·cm ⁻²)	开路电压 /V	填充因子	光电转化效率 /%
4	387	5.28	2.33	0.687	0.699	1.12
7	387	2.72	0.97	0.522	0.663	0.33

3 结论

本文设计和合成了一种新型卟啉基染料并成功地作为敏化剂用于制备染料敏化太阳能电池.在100 mW/cm²氙灯光源下,这种新型卟啉基染料敏化的太阳能电池的开路电压、短路电流、填充因子和转换效率分别达到687 mV,2.33 mA/cm²,0.699,1.12

%.在相同条件下,与对应的模型染料相比,电池的光电转化效率有了显著提高(3.5倍),证明了这种新型结构的染料具有良好的应用前景.

参考文献:

- [1] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. Nature, 1991, 353: 737.
- [2] NAZEERUDDIN M K, KAY A, RODICIO I, et al. Con-

- version of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers ($X = Cl^-$, Br^- , I^- , CN^- , and SCN^-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6382.
- [3] MISHRA A, FISCHER M K R, BÄUERLE P. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells; from structure; property relationships to design rules [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2474.
- [4] HWANG S, LEE J H, PARK C, et al. A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells [J]. *Chem Commun*, 2007, 4887-4889.
- [5] ITO S, ZAKEERUDDIN S M, HUMPHRY-BAKER R, et al. High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 1202-1205.
- [6] ZENG W D, CAO Y M, BAI Y, et al. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks [J]. *Chem Mater*, 2010, 22: 1915-1925.
- [7] KOUMURA N, WANG Z S, MORI S, et al. Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14256.
- [8] WANG Z S, KOUMURA N, CUI Y, et al. Hexylthiophene-functionalized carbazole dyes for efficient molecular photovoltaics; tuning of solar-cell performance by structural modification [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 3993.
- [9] CHOI H, LEE J K, SONG K, et al. Novel organic dyes containing bis-dimethylfluorenyl amino benzo [b] thiophene for highly efficient dye-sensitized solar cell [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63: 3115.
- [10] MAHULIKAR P P, DALAL D S, PAWAR N S. Facile synthesis of biologically active carbazole derivatives using polymer-supported carbazolyl anion [J]. *Organic Chemistry: An Indian Journal*, 2006(2), 174-176.
- [11] WU T, TSAO M, CHEN F, et al. Synthesis and characterization of organic dyes containing various donors and acceptors [J]. *Int J Mol Sci*, 2010(11), 329-353.
- [12] LIU D, FESSENDEN R W, HUG G L, et al. Dye capped semiconductor nanoclusters, role of back electron transfer in the photosensitization of SnO₂ nanocrystallites with cresyl violet aggregates [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101, 2583.

Performance of dye-sensitized solar cell with novel carbazole-based dye

PENG Jin-an, FANG Xiao-ming, CAO De-rong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: A novel carbazole-based dye, 1,6-bis-[3-(2-cyanoacrylic acid)-carbazole]-hexane (4) was synthesized. The metal-free organic dye 4 was successfully used as the sensitizer of dye-sensitized solar cells (DSSCs). The conversion efficiency of the DSSCs was about three fold of that of the corresponding model dye, 9-ethyl-3-(2-cyanoacrylic acid)-carbazole 7.

Key words: dye-sensitized solar cell; donor-acceptor; dye; carbazole