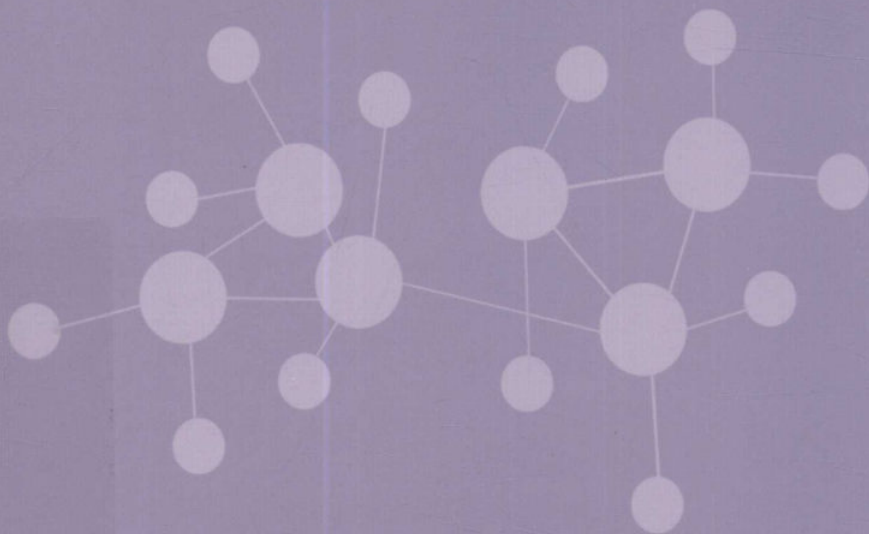


# 联吡啶基钌光敏染料的结构与性能的理论研究

李明霞 著



# 联吡啶基钌光敏染料的结构与性能的理论研究

李明霞 著



黑龙江大学出版社  
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

哈尔滨

图书在版编目 ( CIP ) 数据

联吡啶基钌光敏染料的结构与性能的理论研究 / 李明霞著. — 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2018. 6  
ISBN 978-7-5686-0242-6

I. ①联… II. ①李… III. ①联吡啶—光敏材料—理论研究 IV. ① O626. 32 ② TB381

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 125530 号

联吡啶基钌光敏染料的结构与性能的理论研究

LIANBIDINGJI LIAO GUANGMIN RANLIAO DE JIEGOU YU XINGNENG DE LILUN YANJIU

李明霞 著

---

责任编辑 李 卉 肖嘉慧 李 丽  
出版发行 黑龙江大学出版社  
地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号  
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司  
开 本 787 毫米 × 1092 毫米 1/16  
印 张 13.25  
字 数 210 千  
版 次 2018 年 6 月第 1 版  
印 次 2018 年 6 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-5686-0242-6  
定 价 38.00 元

---

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

# 前 言

太阳能作为一种的可再生、无污染的天然能源,是从根本上解决世界能源危机和环境污染问题的最有效途径之一。染料敏化太阳能电池(DSSC)是一种新型的光电化学太阳能电池,具有广阔的研究和应用前景。如何提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率及稳定性是目前染料敏化太阳能电池研究的关键问题。在染料敏化太阳能电池中,光敏染料的作用是吸收太阳光并将激发态的电子注入半导体的导带中,同时产生的氧化态染料又能很快地从电解质中的氧化还原电子对得到电子而被还原再生。因此,光敏染料的性能直接影响染料敏化太阳能电池的光电转换效率,是染料敏化太阳能电池能够高效工作的重要因素之一。因此,设计稳定性好、成本低、效率高的染料敏化剂,达到真正的商业化应用已成为染料敏化太阳能电池发展的重要课题。

从材料设计的角度考虑,结构决定性能。在染料敏化太阳能电池中,染料分子的结构会影响到光的捕获效率及电子注入、染料再生和电子复合等电子转移过程,从而影响染料敏化太阳能电池的光电转换性能。理论计算辅助的性能分析和材料的设计已经成为实验科学家们必不可少的研究手段。因此,本书以提高染料敏化太阳能电池光电转换效率及稳定性为目标,设计系列新型钌配合物染料分子,利用量子化学计算方法对新型染料分子的电子结构性质、激发态性质和光谱性质进行系统的理论研究。

利用取代基修饰的 N-杂环卡宾-吡啶辅助配体替代 N3 染料分子中的一个二联吡啶配体,设计了系列新型 N-杂环卡宾-吡啶基二

联吡啶钌染料分子,并利用 DFT 和 TDDFT 方法计算了该系列染料分子的几何结构、电子结构和光谱性质。计算结果表明,该系列染料分子的 HOMO 轨道都是由 Ru 原子的 d 轨道和 NCS 配体组成的,而 LUMO 轨道则定域在带羧基的二联吡啶配体的  $\pi^*$  轨道上。染料分子的 HOMO 和 LUMO 轨道能级分别与  $\text{TiO}_2$  半导体的导带能级和电解质中的碘化物的氧化还原电位相匹配。染料分子电子结构性质有利于染料敏化太阳能电池的再生和电荷注入。在  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中,染料分子在紫外-可见光谱区有良好的光谱响应,并且随着 N-杂环卡宾-吡啶配体上引进的取代基的给电子能力逐渐增强,染料分子的最低能量吸收波长规律性红移,该吸收具有 MLCT/LLCT 混合跃迁性质。

以 N749 染料为母体,保留三联吡啶配体作为附着配体,利用两齿的 N-杂环卡宾-吡啶配体替代两个硫氰酸盐配体设计一系列同时含有三齿配体和两齿配体的去硫氰酸盐配体环金属联吡啶钌染料分子。利用 DFT 和 TDDFT 方法对该系列染料分子及母体分子 N749 的几何结构、电子结构、激发态性质和光谱性质进行了系统的理论研究。研究表明,与母体分子 N749 相比,采用 N-杂环卡宾-吡啶配体替代两个 NCS 配体导致该系列染料分子的 HOMO 和 LUMO 轨道能量均降低,染料分子的 HOMO-LUMO 轨道能隙变大,染料分子的 HOMO 轨道能量与电解质中的碘化物的氧化还原电位更加匹配。因此,染料分子的前线分子轨道结构及轨道的能量均满足作为染料敏化太阳能电池光敏剂的前提条件。该系列分子具有良好的光吸收性能,最低能吸收波长接近 800 nm,吸收跃迁性质被指认为 MLCT/LLCT 混合跃迁。染料分子有足够的电子注入驱动力和再生驱动力完成有效的电子注入和染料再生。因此,本书设计的去硫氰酸基团的环境友好的环金属光敏染料有作为高效染料潜在的应用价值。

为了研究质子化效应对去硫氰酸盐配体环金属联吡啶钌光敏染料的结构和光谱行为的影响,利用理论方法,系统地讨论了不同质子化程度的染料分子  $[\text{Ru}(\text{H}_x\text{tcterpy})(\text{CF}_3\text{-NHC-py})(\text{NCS})]^y$  ( $x = 0, 1, 2, 3; y = -2, -1, 0, 1$ ) 的几何结构、电子结构和光谱性质。研究

结果表明,质子化效应对电子结构有一定的影响。在  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液的吸收光谱中,染料分子的 HOMO 和 LUMO 轨道能量随着质子化程度的增加而降低,每一步质子化导致的 LUMO 轨道能量降低的幅度都比 HOMO 轨道大。因此,随着质子化程度的增加,染料分子的 HOMO - LUMO 轨道能隙逐渐减小,染料分子的吸收光谱在低能区域的吸收波长规律性红移,染料分子的电子注入驱动力规律性下降,而染料分子的再生驱动力规律性上升。因此,协同比较染料分子的电子注入驱动力和染料再生驱动力,认为双质子化的染料分子在该类去硫氰酸盐配体环金属联吡啶钌光敏染料中具有最优异的敏化性能。

# 目 录

|   |    |
|---|----|
| 第 1 章 概 述 .....                             | 1  |
| 1.1 太阳能电池 .....                             | 1  |
| 1.2 染料敏化太阳能电池 .....                         | 2  |
| 1.3 钌配合物染料 .....                            | 5  |
| 1.4 研究的意义和内容 .....                          | 11 |
| 第 2 章 理论基础与计算方法 .....                       | 14 |
| 2.1 引言 .....                                | 14 |
| 2.2 从头算理论 .....                             | 14 |
| 2.3 密度泛函理论 .....                            | 20 |
| 2.4 自洽反应场方法的极化连续介质模型 .....                  | 26 |
| 第 3 章 N-杂环卡宾-吡啶基三联吡啶钌结构和光谱<br>性质的理论研究 ..... | 28 |
| 3.1 研究对象 .....                              | 28 |
| 3.2 计算方法 .....                              | 29 |
| 3.3 结果与讨论 .....                             | 30 |
| 3.4 本章小结 .....                              | 63 |
| 第 4 章 去硫氰酸盐配体环金属三联吡啶钌结构<br>和光谱性质的理论研究 ..... | 65 |
| 4.1 新型去硫氰酸盐配体环金属三联吡啶钌光敏染料的设计 .....          | 65 |
| 4.2 计算方法 .....                              | 66 |
| 4.3 结果与讨论 .....                             | 67 |

|   |                                  |            |
|---|----------------------------------|------------|
| 4.4   | N-杂环卡宾-吡啶基二(三)联吡啶钌结构与性能的比较 ..... | 102        |
| 4.5   | 本章小结 .....                       | 103        |
| <b>第5章 质子化作用对N-杂环卡宾-吡啶基钌光敏染料的结构和光谱性质的影响 .....</b> |                                  | <b>105</b> |
| 5.1   | 引言 .....                         | 105        |
| 5.2   | 计算方法 .....                       | 106        |
| 5.3   | 结果与讨论 .....                      | 106        |
| 5.4   | 本章小结 .....                       | 136        |
| <b>第6章 联吡啶钌配合物的电子结构和光谱性质的理论研究 .....</b>           |                                  | <b>138</b> |
| 6.1   | 引言 .....                         | 138        |
| 6.2   | 计算方法 .....                       | 140        |
| 6.3   | 结果与讨论 .....                      | 141        |
| 6.4   | 本章小结 .....                       | 184        |
| <b>结 论 .....</b>                                  |                                  | <b>186</b> |
| <b>参考文献 .....</b>                                 |                                  | <b>188</b> |

# 第1章 概述

## 1.1 太阳能电池

人类的生存和发展,离不开能源的支持。目前世界上80%的能源是来自于地下的化石能源,化石能源是地球数亿年来积累的能源,属于不可再生能源,正面临着日益枯竭的危险。以目前日消耗量计算,现有的石油、天然气和煤炭储量分别还能使用40年、60年和230年。同时,煤炭、石油、天然气等化石能源的燃烧会产生粉尘和温室气体等,已经导致了全球范围的环境污染及温室效应。人类正面临着前所未有的世界性危机:能源危机和环境危机。因此,寻求新型无污染、高效可再生能源来代替化石能源已经迫在眉睫。新型可再生能源包括太阳能、风能、核能、生物质能、地热能和潮汐能等。但是,核反应原料具有强烈的放射性,它对人类的潜在危害弊端已经逐步显现;风能、地热能和潮汐能具有明显的地域限制,制约了它们的应用。太阳能作为一种清洁无污染、不受地理环境制约的可再生能源,是从根本上解决能源危机和环境危机的最有效途径之一。因此,如何实现对太阳能低成本、高效率的利用,来满足人类社会在发展中的能源需求,已经成为目前研究领域的重要课题之一。太阳能电池是目前有效利用太阳能的途径之一。

1954年,美国的贝尔实验室在用半导体做实验时,发现在硅中掺入一定量的杂质后对光更加敏感,第一个单晶硅太阳能电池在贝尔实验室诞生,此举标志着人类将太阳能转换成电能变为现实,具有划时代的意义。按太阳能电池的发展时间而言,第一代太阳能电池是硅基太阳能电池。硅基太阳能电池具有光电转换效率高、稳定性好等优点。硅基太阳能电池可分为单晶硅太阳能电池和

多晶硅太阳能电池,单晶硅太阳能电池的最高效率已达到 25%。但是,单晶硅太阳能电池对硅的纯度要求很高,因此成本大幅度增加,所以大规模应用受到了限制。相比于单晶硅电池,多晶硅电池的效率虽然只有 20%,但是其加工简单,成本较低,市场占有率较高。第二代太阳能电池是薄膜非晶硅太阳能电池和多元化合物太阳能电池。多元化合物太阳能电池主要有铜铟镓硒化物(CIGS)、铜铟硒化物(CIS)、碲化镉(CdTe)和砷化镓(GaAs)等。薄膜非晶硅电池制作成本低,原料易得,但是它的稳定性较差,且效率较低。硫化镉和碲化镉等多元化合物太阳能电池效率比薄膜非晶硅太阳能电池效率高,并且易于大规模生产,但是镉有剧毒,会对环境造成严重污染。第三代太阳能电池引入有机物和纳米技术,种类有染料敏化太阳能电池、高分子太阳能电池和纳米晶太阳能电池。其中,染料敏化太阳能电池是一种新型的太阳能电池,该电池是以光敏染料敏化多孔半导体薄膜作为光阳极的一类光电化学太阳能电池,是 Grätzel 课题组在 1991 年发明的。当时染料敏化太阳能电池的光电转换效率在 AM 1.5 模拟太阳光照射下,可达 7.1%~7.9%,为光电化学太阳能电池的发展带来了创新。1993 年,Grätzel 课题组进一步对 TiO<sub>2</sub> 纳米多孔膜太阳能电池进行改进,使其光电转换效率提高到 10%。2011 年,Grätzel 课题组研制并报道了最新的基于钉染料的染料敏化太阳能电池,效率已达到 12%。不久,Grätzel 课题组又报道了利用卟啉配体的染料敏化剂——钴配合物作为电解质的新体系,其光电转换效率在共敏化后达到 12.3%。与传统的太阳能电池相比,染料敏化太阳能电池的制备工艺简单,不需要昂贵又耗能的高温处理和高真空加工,因此成本低廉,仅为单晶硅太阳能电池的 1/5~1/3。因此,染料敏化太阳能电池将成为单晶硅太阳能电池的最有力的竞争者,成为太阳能电池研究领域的主要发展方向,它的研制、开发和应用对解决能源短缺与环境污染这两大世界性难题具有重要意义。

## 1.2 染料敏化太阳能电池

### 1.2.1 染料敏化太阳能电池的结构

染料敏化太阳能电池主要由纳米多孔半导体薄膜、染料敏化剂、电解质、对

电极和导电玻璃基板等组成,其结构示意图如图 1-1 所示。光阳极是这个体系的核心部分,主要由透明的导电玻璃、烧结在导电玻璃上的宽带隙纳米多孔半导体薄膜和吸附在多孔薄膜表面的光敏染料组成。由于  $\text{TiO}_2$  半导体薄膜具有材料价格低廉、环保且极其稳定等优点,因此成为染料敏化太阳能电池中利用频度最高的半导体。对电极由负载催化剂的导电玻璃组成,催化剂可以是铂、碳或有机高分子等,铂等催化剂不但能将透过电极的光反射回纳米多孔半导体薄膜层增加光程,而且能催化发生在电解质中的氧化还原反应。填充于两个电极之间的为电解质,电解质可以是液态、准固态或固态,电解质在染料敏化太阳能电池中十分重要,肩负着使染料还原再生的重要作用,都含有氧化还原电对,如  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  等。在染料敏化太阳能电池中,透明的导电玻璃基板是纳米多孔  $\text{TiO}_2$  半导体薄膜的载体,同时导电玻璃基板也起到光阳极上传输电子和对电极上收集电子的作用。染料敏化剂是染料敏化太阳能电池非常重要的组成部分,它制约着染料敏化太阳能电池的成本和光电转换效率。

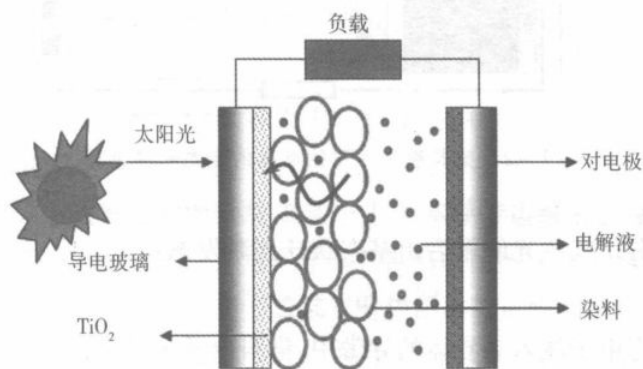


图 1-1 染料敏化太阳能电池的结构示意图

### 1.2.2 染料敏化太阳能电池的工作原理

在染料敏化太阳能电池中,光的捕获和光生电子的传递是分开进行的。一束太阳光( $h\nu$ )照射到染料敏化太阳能电池的光阳极上,被吸附在光阳极上的染料分子吸收,染料分子被激发,由基态跃迁至激发态;随后激发态的电子从染料

分子迅速注入  $\text{TiO}_2$  半导体光阳极的导带, 染料分子被氧化, 同时电子在导电玻璃基体上聚集, 电子再经过外电路传输到电池的对电极形成电流; 被氧化的染料分子接受氧化还原电解液中电子给体 ( $\text{I}^-$ ) 给予的电子被还原; 电解质溶液中的电子给体在给氧化态的染料分子传输电子后扩散至电池的对电极, 在电池的对电极接受光阳极传来的电子, 从而被还原成原始态。至此完成一个循环。染料敏化太阳能电池的光电转换机理如图 1-2 所示。

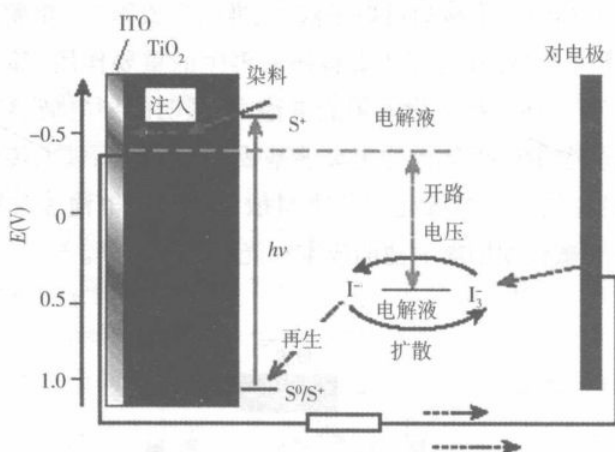
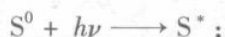


图 1-2 染料敏化太阳能电池的光电转换机理

(1) 染料分子吸收光能量后由基态跃迁到激发态:



(2) 激发态电子注入半导体的导带中, 染料分子被氧化:



(3) 半导体导带中的电子传输到后接触面 (BC) 流到外电路中:



(4) 电解质中的电子供体  $\text{I}^-$  还原氧化态的染料分子, 使染料分子再生:



(5)  $\text{I}_3^-$  扩散到对电极 (CE) 上得到电子再生:



(6)  $\text{TiO}_2$  半导体导带中的电子与氧化态的染料分子复合:



(7) 纳米晶薄膜中传输的电子与进入  $\text{TiO}_2$  薄膜孔中的  $\text{I}_3^-$  复合:



### 1.3 钌配合物染料

光敏染料是染料敏化太阳能电池的光捕获天线,起着收集太阳光能量的作用。光敏染料吸收太阳光后被激发,并将激发态的电子注入  $\text{TiO}_2$  半导体的导带中,同时产生的氧化态染料分子又能迅速从电解质的氧化还原电对中得到电子而被还原至基态。因此,染料分子的性能直接影响染料敏化太阳能电池的光电转换效率,是染料敏化太阳能电池能否高效工作的重要因素之一。理想的染料分子需要满足以下几个要求:

(1) 染料分子中应含有羧基、磷酸基等极性官能团,利用这些官能团,染料分子能够牢固地连接到氧化物半导体的表面。

(2) 在整个太阳光光谱范围内都应有较强的光谱响应,尤其需要对可见光的吸收利用性能好。

(3) 染料分子应该具有比电解质中的氧化还原电对更正的氧化还原电势,以保证氧化态染料分子的再生。

(4) 染料分子激发态的能量应该高于半导体导带边缘的能量,且需有良好的轨道重叠以利于电子的注入(与半导体导带的电位差在 0.3 eV 左右)。

(5) 染料分子的氧化态和激发态都要有较高的稳定性和活性。

(6) 在长期光照下具有良好的化学稳定性,能够完成  $10^8$  次氧化还原循环反应。

为了获得理想的染料分子,研究人员已经开展了大量的研究工作,近 20 年来设计并已合成了大量的染料分子。这些染料主要分为两大部分:金属配合物光敏染料和有机光敏染料。其中金属配合物光敏染料使用最多的是钌(Ru)配合物,此外铜、铁、铂、钨和铱等配合物也被应用到染料敏化太阳能电池中,它们的配体通常为利用各种取代基团修饰的联吡啶或多联吡啶。此外卟啉类配合物染料、酞菁类配合物染料和一些非金属有机染料也应用于染料敏化太阳能电池。在已合成的数以千计的染料分子中,联吡啶钌基配合物染料最早被应用到

染料敏化太阳能电池领域,并且迄今为止,是效率最高、性能最好的一类光敏染料。

1991年 Grätzel 课题组最先报道了一种多核联吡啶钌配合物光敏染料。随后陆续报道的高效的 N3 染料、N719 染料和 N749 染料及其衍生物都属于这一类染料,其中最高的转换效率接近 12%。

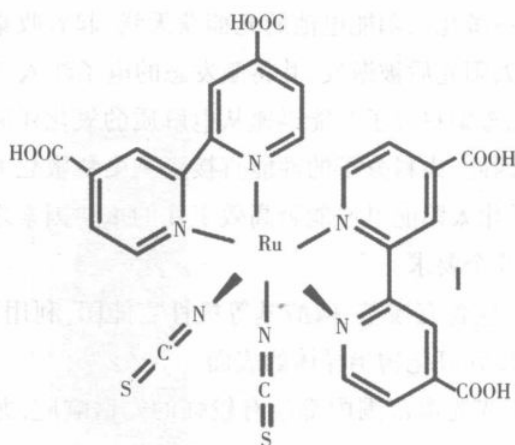


图 1-3 N3 染料的结构

图 1-3 为 N3 染料的结构。N3 染料是首个人们公认的高效光敏染料,由其敏化的太阳能电池在可见光谱范围内具有较宽的光谱响应,并且在其光谱响应范围内能达到 80% 以上的 IPCE 值。在 AM 1.5 模拟太阳光照射下能够获得 10% 的光电转换效率。

N719 染料分子是利用四丁基铵离子替代 N3 染料分子中的两个氢离子而获得的。N719 染料分子的光电流密度比 N3 染料分子高,并且四丁基的存在有效地抑制了电池的暗电流,提高了开路电压。因此 N719 染料分子总的光电转换效率优于 N3 染料。在 AM 1.5 模拟太阳光照射条件下获得了 11.2% 的光电转换效率。

N749 染料分子的吸收光谱较 N719 染料分子进一步红移,所以光电流密度进一步增加。但是由于 N749 的 HOMO 能级不如 N719 染料高,减小了染料向半导体导带注入电子的推动力,所以光电压有所降低,由其敏化的太阳能电池

光电转换效率达到 11.1%。图 1-4 为 N719 染料和 N749 染料的结构。

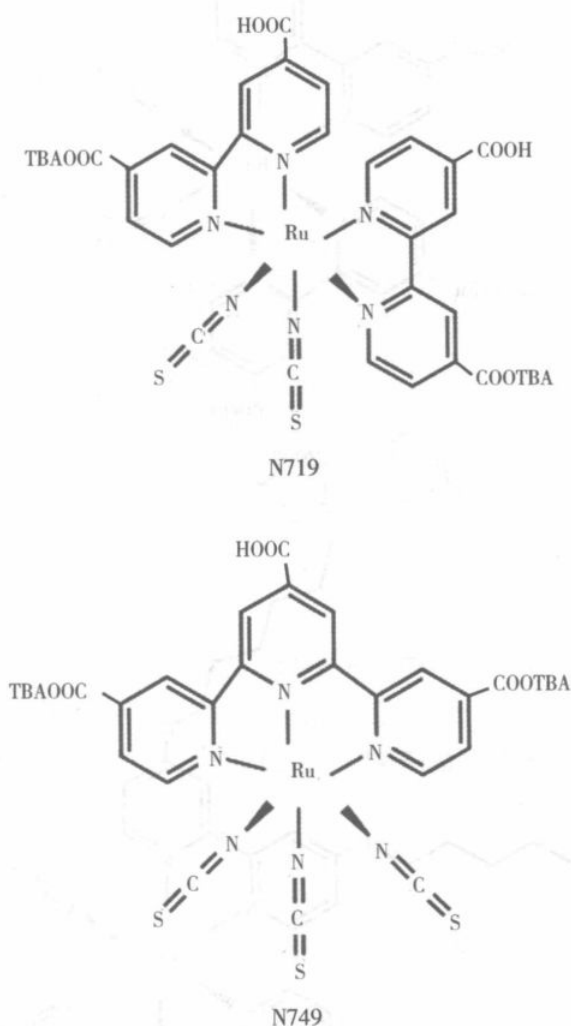


图 1-4 N719 染料和 N749 染料的结构

Grätzel 课题组在 N3 染料的基础上合成了 Z907 染料(图 1-5),在联吡啶配体上引入了疏水基团,有效地抑制了染料的吸附,提高了染料敏化太阳能电池的稳定性。Wang 等人利用长碳链的单氧醚键替代侧链烷基疏水基团,合成出与 Z907 染料结构相似的另一染料 K19,其稳定性比 N719 染料高(图 1-5)。

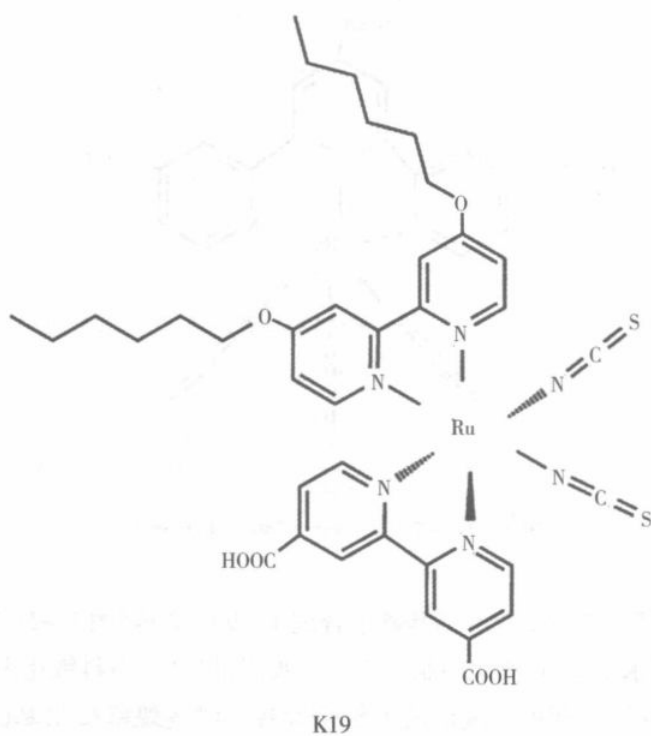
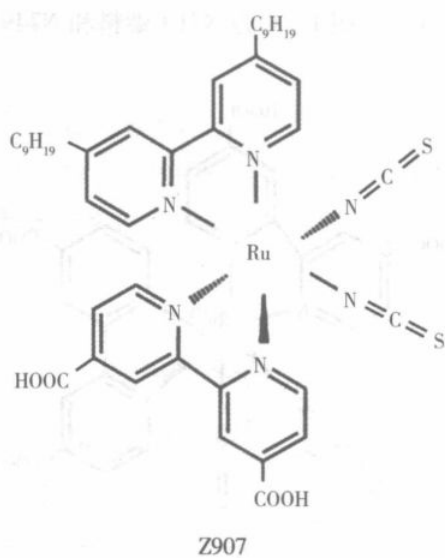


图 1-5 Z907 染料和 K19 染料的结构

Chen 等人通过在联吡啶配体上引入烷硫基修饰的联噻吩取代基团,设计并合成了 CYC - B11 染料分子。CYC - B11 染料的吸收光谱的响应范围较 N719 染料更宽,其在 AM 1.5 模拟太阳光下,光电转换效率达到 11.5%。CYC - B11 染料结构如图 1 - 6 所示。

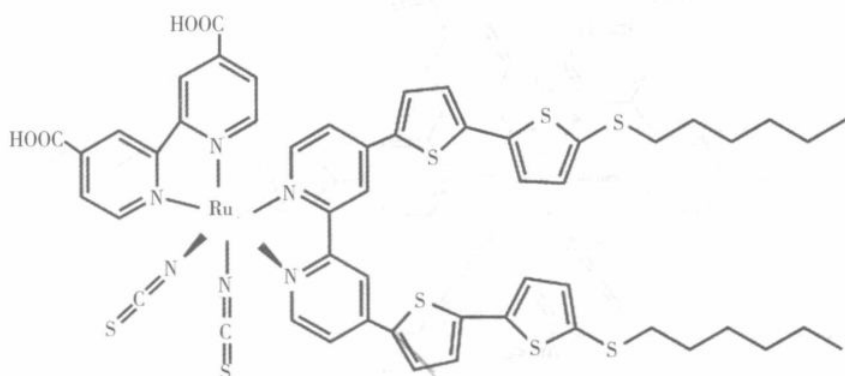


图 1 - 6 CYC - B11 染料的结构

2008 年, Gao 等人合成并报道了两种新型染料——C101 和 C102, 它们是两类联吡啶钌配合物染料。C101 的光电转换效率为 11.0% ~ 11.3%, 是在目前联吡啶钌基配合物染料中, 总体性能优异的染料敏化剂之一。