

文章编号: 1672-8785(2018)03-0036-08

新型高效双供体型有机染料的设计及理论研究

邵 迪^{1, 2*} 唐 炼² 邵长金²

(1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

摘 要: 在实验合成染料 WD8 的基础上, 设计了一系列新型双供体结构的染料 ME301-ME306; 并利用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)和含时密度泛函理论(Time-dependent Density Functional Theory, TD-DFT)进一步研究了其物理和电子性质, 包括几何结构、IR 光谱、吸收光谱和光捕获效率(Light Harvesting Efficiency, LHE)。结果显示, 染料 ME302 中的供体苝基团是更有前途的官能团, 特别是染料 ME306 与染料 WD8 相比, 不仅具有较高的摩尔消光系数以及红移了 50 nm, 而且覆盖整个可见光范围, 具有较宽的吸收光谱。另外, 染料 ME306 能够将电子有效地注入到 TiO₂ 导带中。这种新型双供体结构染料的设计可以为高效染料敏化太阳能电池的研究提供新的策略和指导。

关键词: 双电子供体; DFT/TDDFT; 苝基团; IR 光谱; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: 0441 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.03.007

Design and Theoretical Study of New Type of High Efficiency Dual Donors Type Organic Dyes

SHAO Di^{1,2}, TANG Lian², SHAO Chang-Jin²

((1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: On the basis of the experimentally synthesized WD8 dye, a series of new metal-free dual donor type ME301-ME303 dyes were designed. Both Density Functional Theory (DFT) and Time-dependent Density Functional Theory (TDDFT) were used to further investigate their physical and electronic properties including their molecular structures, IR spectra, energy levels and Light Harvesting Efficiency (LHE). The results showed that the double fluorene donors in ME302 were more promising functional groups. In particular, compared with WD8 dye, ME306 not only had its higher molar extinction coefficient and 50 nm red shift, but also covered the entire visible light range and had a broader absorption spectrum. In addition, ME306 could inject electrons into the TiO₂ electrode successfully. The design of this double donor dye could provide new strategies and guidance for the research on high efficiency dye-sensitized cells.

收稿日期: 2018-03-05

作者简介: 邵迪(1989-), 女, 山东菏泽人, 硕士生, 主要从事新能源的理论研究。

E-mail: 13161081786@163.com

Key words: double electron donors; DFT/TDDFT; fluorene; IR spectrum; dye-sensitized solar cell

0 引言

太阳能是非常具有吸引力的可再生能源, 它能无限地供给, 并能极大地缓解目前能源对气候、环境和健康的负面问题^[1]。所以把太阳能转换成电能被认为是解决能源危机最有效的方法。

自从 1991 年 O'Regan 和 Grätzel 报道了染料敏化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs)的光电转换效率(Photon-to-electron Conversion Efficiency, PCE)为 7.1%^[2]以后, DSSCs 因其结构容易改变、成本低和效率相对较高而引起了广泛关注^[3]。经过 20 多年的努力, 以钌敏化剂为代表的染料敏化太阳能电池的效率高达 11%^[4]。金属有机染料主要包括金属钌有机染料和锌卟啉有机染料, 由于高 PCE 脱颖而出。然而, 以 N3 / N719 为代表的钌敏化剂因重金属稀缺和污染环境、锌卟啉敏化剂合成程序繁琐、产率低^[5], 它们的大规模应用受到了限制。与此同时, 非金属有机染料由于合成简单、资源丰富且无污染, 得到了大力发展^[6]。2015 年, 中科院王鹏课题组新合成了一种非金属有机染料 C281, 在 AM 1.5G 全光照条件下测得的 C281 染料敏化太阳能电池的 PCE 高达 13.1%^[7]。目前, Kenji Kakiage 课题组将非金属有机染料 ADEKA-1 和非金属有机染料 LEG4 共敏化, 效率高达 14.3%, 这也是非金属有机染料敏化太阳能电池最高的效率^[8]。

近几年来, 人们合成了一系列电子供体-共轭 π 桥-电子受体(D- π -A)有机染料。据报道, 基于三苯胺的有机染料具有 10.1% 的光电转化效率^[9], 基于香豆素类染料的效率为 8.3%^[10], 基于吩噻嗪类染料的效率为 7.33%^[11]。在上述有机染料中, 它们的供体含有丰富的杂原子并具有较强的给电子能力。三苯胺类有机染料的 PCE 比香豆素类染料和

吩噻嗪类染料都高, 这可能与三苯胺供体的非平面结构有关。与 D- π -A 结构^[12-13]相比, 具有双电子供体的 D-D- π -A 结构具有显著的优点^[14-15]: 较高的光吸收能力和更宽的吸收光谱。Ning 课题组首先发现引入额外的三苯胺基团会形成 D-D- π -A 结构^[16]。随后, Chai's、Namuangruk's、He's 等课题组对 D-D- π -A 有机染料进行了深入研究^[17-19]。值得一提的是, Dai 课题组在 2015 年设计并合成了基于 D-D- π -A 结构的 M45 有机染料, 将光电转换效率从 6.38% 提高到了 9.02%^[20]。考虑到 D-D- π -A 结构具有这些优点, 通过设计 D-D- π -A 染料可以提供染料敏化太阳能电池的性能。

2012 年, Wan 课题组使用两个吩噻嗪为电子供体, 呋喃为 π 桥, 氰基羧酸为受体, 得到了 WD8 染料, 该染料在 AM 1.5G 全光照下可达到 6.79% 的效率。因此本文选用 WD8 为研究基础, 受体采用氰基羧酸, 双供体基团 D 采用苄基团, 通过修饰和替换供体 D 及 π 桥, 设计性能更优秀的系列染料 ME301-ME306。这些新设计的双供体型有机染料分子如图 1 所示。为了预测染料敏化太阳能电池的性能, 我们使用 DFT 和 TDDFT 方法来计算染料分子的几何结构、能级和吸收光谱。染料敏化太阳能电池的光电转换效率主要由短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(ff)决定。提高短路电流和开路电压将提高 PCE。影响 J_{sc} 的主要关键因素是 LHE 和注入驱动力(ΔG_{inject})和还原驱动力(ΔG_{regen})。另外, 较大的电子偶极矩(μ_{normal})会导致更高的 V_{oc} 。通过对以上参量进行计算分析, 筛选出比 WD8 性能更好的双供体型有机染料分子。

1 计算方法

所有的染料分子用高斯 09 软件包计算^[21]。通过 B3LYP^[22-23]函数结合 6-31G(d)^[24]基组设定的乙腈溶剂^[25]优化基态几何结构。

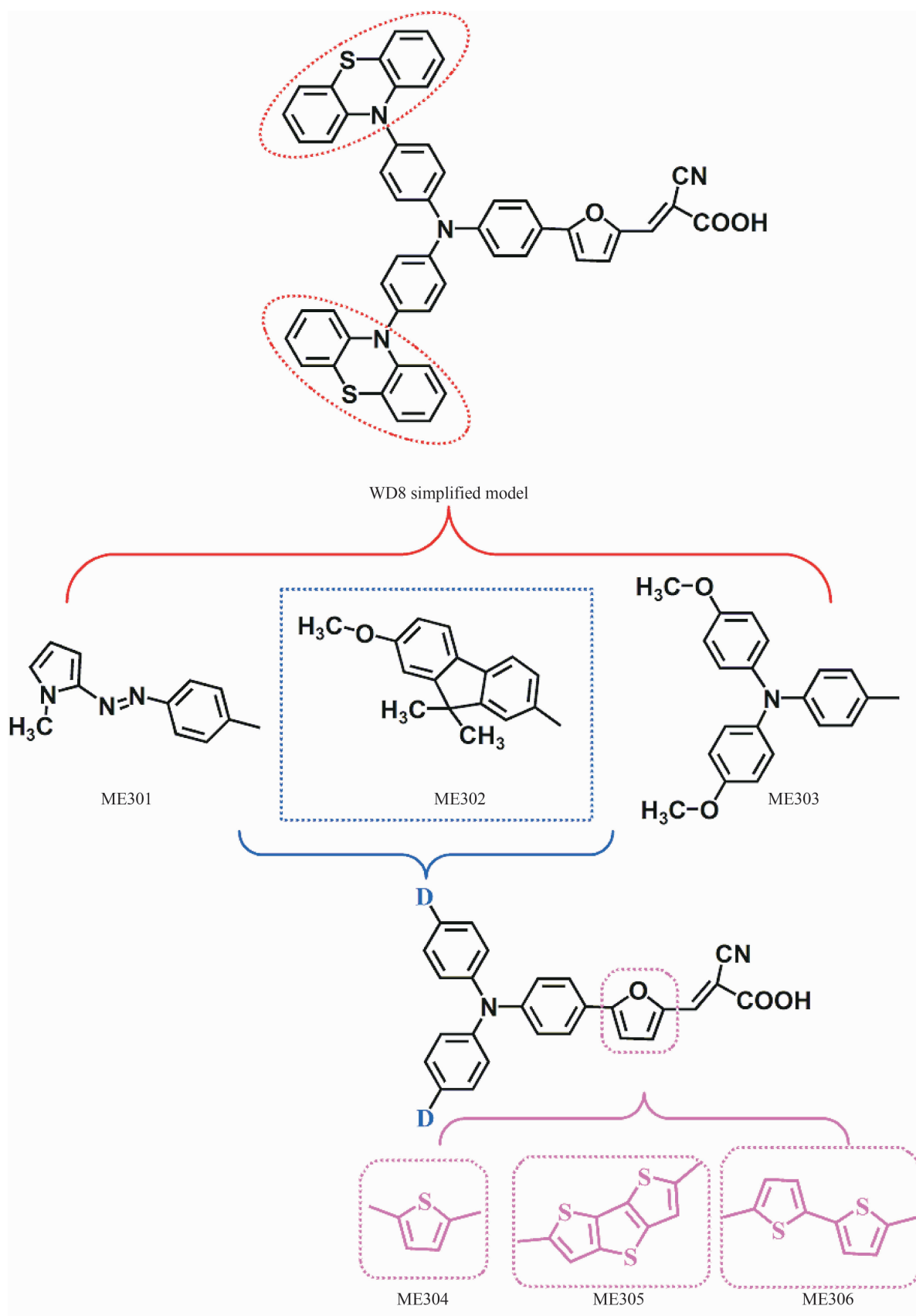


图 1 染料 WD8 简化模型及 ME301-ME306 的分子结构图

在乙腈溶剂中使用 CAM-B3LYP/6-311+G(d, p) 基组计算激发态^[26]。与实验值相比, 这些方法被认为可以获得可靠的结果^[27-28]。最后, 为了模拟半导体表面对染料性能的影响, 用 Material Studio 中的 DMol³ 模块研究了 ME302 在 (TiO₂)₃₈ 团簇上的吸附。(TiO₂)₃₈ 团簇由 38 个 TiO₂ 单元组成, 这与 De Angelis 报道的 (TiO₂)₃₈ 团簇实验结果一致^[29]。我们使用 DMol³ 模块中 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 函数 DNP 基组优化染料吸附在半导体 (TiO₂)₃₈ 团簇^[30]。

2 结果分析与讨论

供体在双供体结构染料中起着重要的作用, 也是影响染料敏化太阳能电池性能的关键因素。与实验上合成的 WD8 染料相比, 为了筛选出双供体结构中优秀的电子供体, 我们设计了一系列新的双供体型染料分子 ME301-ME303。优化后的双供体型染料的几何结构都具有蝴蝶型结构, 可有效抑制染料分子间的堆积。新设计的染料分子 ME301-ME303 及 WD8 的共轭 π 桥与受体之间的平面性都较好, 有利于电子从供体快速转移到受体。为了确认染料的键合性质, 我们计算了设计染料的 IR 光谱, 如图 2 所示。从图中可以看出, 染料供体的改变会对频率为 1000~4000 cm⁻¹ 染料的键合性质有重要影响。我们还可以根据染料分子的 IR 光谱推测出其含有的官能团。

染料分子吸光性能是决定染料光电转换效率的主要影响因素。因此, 我们在优化基态结构的基础上采用 TD-CAM-B3LYP/6-311+G(d, p) 方法在乙腈溶剂中模拟了染料分子的紫外-可见吸收光谱。图 3 为染料 WD8 和 ME301-ME303 的紫外可见吸收光谱图。从图中可以看出, ME302、ME303 与 WD8 相比有更宽的吸收光谱, 且有两个吸收峰, 分别为主吸收峰和次级吸收峰。ME301~ME303 染料主吸收峰的摩尔消光系数分别为 10.102×10^4 、 5.091×10^4 和 4.984×10^4 M⁻¹ · cm⁻¹, 次级吸收峰分别为 0、 10.874×10^4 和 $8.240 \times$

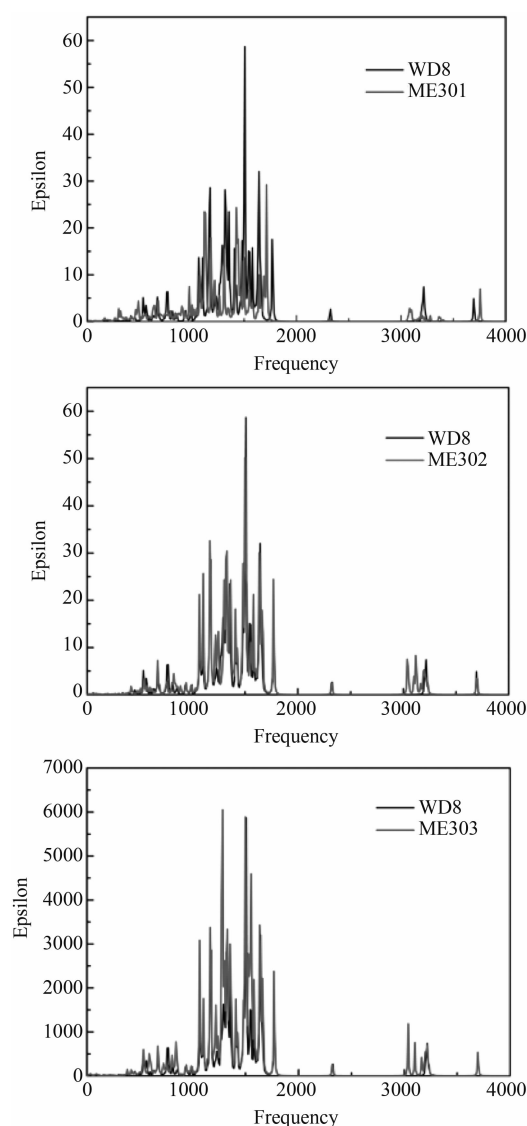


图 2 WD8 和所有理论设计的染料 ME301-ME303 的红外光谱

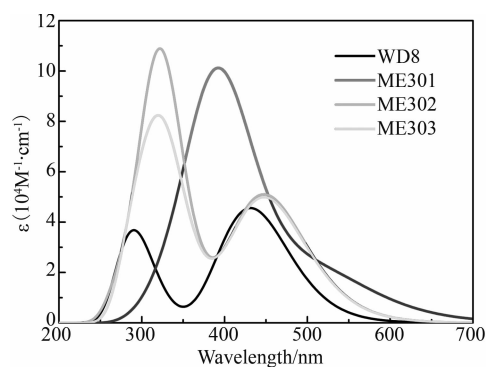


图 3 染料 WD8 和 ME301-ME303 分子的紫外-可见吸收光谱

10^4 M⁻¹ · cm⁻¹, 同 WD8 相比增加了 9%~

12%。其中, ME302、ME303 染料的主吸收峰值相比于 WD8 均产生 17 nm 的红移, 然而, ME303 染料却产生了 37 nm 的蓝移。考虑到 ME302 比 WD8、ME301 和 ME303 具有更大的吸收峰、更高的摩尔消光系数以及较大的振子强度和更宽的吸收光谱, 我们认为茈基团更适合做染料分子的电子供体。因此, 我们选定 ME302 染料的供体用于进一步共轭 π 桥的替换, 设计更高效的有机染料。

图 4 为染料 ME304~ME306 及染料 WD8 的吸收光谱。从图中可以看到, ME304~ME306 的主吸收峰分别位于 452 nm、464 nm 和 481 nm 处, 次级吸收峰分别位于 322 nm、

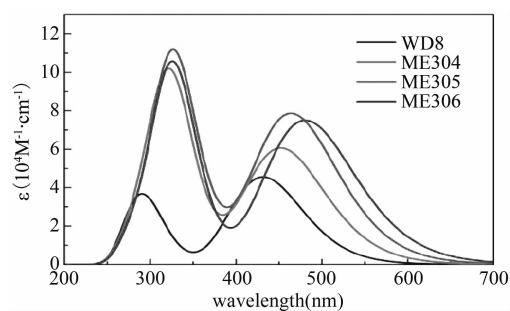


图 4 染料 WD8 和 ME304~ME306 分子的紫外-可见吸收光谱图

326 nm 和 326 nm 处, 与 WD8 相比主吸收峰分别红移了 21 nm、33 nm 和 50 nm。染料 ME304~ME306 的摩尔消光系数都有较大的

表 1 采用 CAM-B3LYP/6-311+G(d, p) 的 TDDFT 计算结果

Dye	λ_1	λ_2	f_1	LHE	Main Composition	
WD8	431	288	1.083	0.914	H→L(81%)	H-2→L(3%)
ME301	394	0	1.958	0.989	H-1→L(72%)	H-2→L(8%)
ME302	448	322	1.257	0.945	H→L (68%)	H-2→L(19%)
ME303	448	322	1.228	0.941	H→L (29%)	H-2→L(72%)
ME304	452	322	1.495	0.968	H→L (68%)	H-2→L (18%)
ME305	464	326	1.668	0.976	H→L (54%)	H-2→L(27%)
ME306	481	326	1.594	0.974	H→L (54%)	H-2→L(28%)

表 2 所有染料的计算注射驱动力(ΔG_{inject})、再生能量(ΔG_{regen})和偶极矩(μ_{normal})

Dye	E^{dye}/eV	$E^{\text{dye}*}/\text{eV}$	ΔG_{inject}	ΔG_{regen}	$\mu_{\text{normal}}/\text{Debye}$
WD8	-4.99	-2.88	2.11	0.39	10.93
ME301	-5.18	-3.15	2.03	0.58	11.19
ME302	-5.00	-2.77	2.23	0.40	12.24
ME303	-4.76	-2.77	1.99	0.16	10.32
ME304	-5.01	-2.74	2.27	0.41	12.67
ME305	-4.93	-2.67	2.26	0.33	13.72
ME306	-4.92	-2.58	2.34	0.32	13.94

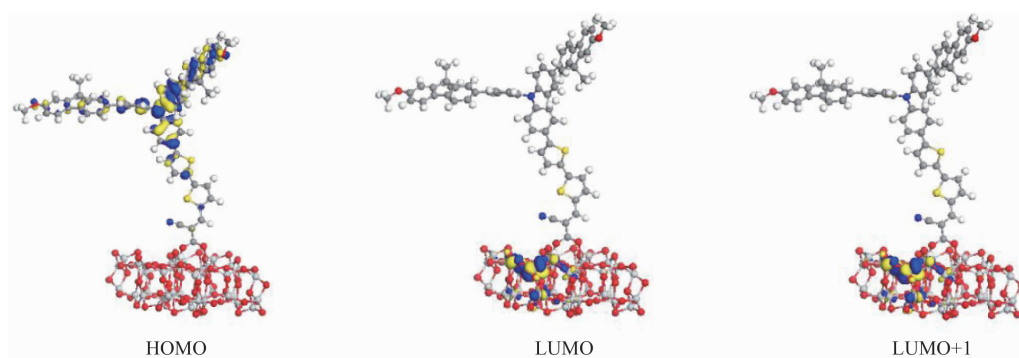


图 5 ME306 在 $(\text{TiO}_2)_{38}$ 上电子跃迁的主要前线分子轨道

提高。这说明用噻吩、三联噻吩和双噻吩作为共轭 π 桥, 不仅可以使染料的摩尔消光系数增加, 而且能使染料的吸收光谱红移, 尤其是 ME306, 红移最多。这种红移与 ME306 最小的能隙相一致。因此, ME306 的 π 桥在双供体结构有机染料中具有最好的性能, 可使 DSSCs 具有更高的效率。

为了研究染料吸附 TiO_2 以后电子能否有效注入, 我们计算了 ME306- $(\text{TiO}_2)_{38}$ 的前线分子轨道图, 如图 5 所示。ME306 的 HOMO 与单独分子的 HOMO 相似, HOMO 主要分布在染料的供体上, 与此同时 LUMO 主要分布在二氧化钛的半导体上。 $S_0 \rightarrow S_1$ 主要来自于 HOMO $\rightarrow$ LUMO 的跃迁。染料中电子注入二氧化钛有两种机制。第一种机制是直接注入, 即基态染料受光激发直接将电子注入到二氧化钛半导体中。第二种是非直接注入, 染料分子先受光激发到激发态, 然后再将电子注入到二氧化钛中。很明显, 在 ME306 中的电子转移是直接注入, 可以将电子有效注入到二氧化钛中。

3 结论

我们设计了一系列新型双供体结构有机染料 ME301~ME306, 并对其电子能级和对应的光吸收性能进行了理论计算分析; 成功筛选出性能优异的电子供体和 π 共轭桥; 最后将筛选出的 ME306 吸附在 $(\text{TiO}_2)_{38}$ 上, 探究其电子注入情况。结果表明, ME302 的电子供体具有良好的扭转性, 可以有效抑制分子堆积, 促进分子内的电子从供体到受体的转移, 从而使染料的光捕获效率提高。另外, 通过进一步替换 π 共轭桥, 再次获得了三种新型双供体结构有机染料 ME304~ME306。在新设计的染料分子中, 双噻吩作 π 桥的平面性较好, 可以为电子的快速转移提供稳定的电荷传输通道。最终筛选出具有最宽吸收光谱、红移最多和摩尔消光系数更高的 ME306 染料。因此, 双苄基电子给体和双噻吩 π 桥的引入会显著影响染料的性能, 表明双供体型染料是构建高效 DSSCs

的潜在有机染料。

参考文献

- [1] Grätzel M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, **42**(11): 1788–1798.
- [2] Oregan B, Grätzel M. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO_2 Films [J]. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–740.
- [3] 于利成, 李洪飞. 染料敏化太阳能电池研究进展 [J]. *材料导报*, 2011, **11**(2): 7–18.
- [4] Yu Q, Wang Y, Yi Z, et al. High-efficiency Dye-sensitized Solar Cells: the Influence of Lithium Ions on Exciton Dissociation, Charge Recombination, and Surface States [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(10): 6032–6038.
- [5] Wen Y, Wu W, Li Y, et al. First Principles Study of Thieno[2,3-b] Indole-based Organic Dyes for Dye-sensitized Solar Cells: Screen Novel π -linkers and Explore the Interface Between Photosensitizers and TiO_2 [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, **326**(15): 193–202.
- [6] Chaurasia S, Lin J T. Metal-free Sensitizers for Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Chemical Record*, 2016, **16**(3): 1311–1336.
- [7] Wang P, Yao Z, Wu H, et al. Dithienopicenocarbazole as the Kernel Module of Low-energy-gap Organic Dyes for Efficient Conversion of Sunlight to Electricity [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(11): 3192–3197.
- [8] Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, et al. Highly-efficient Dye-sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-anchor and Carboxy-anchor Dyes [J]. *Chemical Communications*, 2015, **51**(88): 15894.
- [9] Zhong C, Gao J, Cui Y, et al. Coumarin-bearing Triarylamine Sensitizers with High Molar Extinction Coefficient for Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **273**(6): 831–838.
- [10] Tian H, Yang X, Chen R, et al. Phenothiazine Derivatives for Efficient Organic Dye-sensitized So-

- lar Cells [J]. *Chemical Communications*, 2007, **36**(36): 3741.
- [11] Zeng W, Cao Y, Bai Y, et al. Efficient Dye-sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, **22** (5): 1915–1925.
- [12] Feng H, Li R, Song Y, et al. Novel D- π -A- π -A Coumarin Dyes for Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells: Effect of π -bridge on Optical, Electrochemical, and Photovoltaic performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, **345**: 59–66.
- [13] Iqbal Z, Wu W Q. Trilateral π -conjugation Extensions of Phenothiazine-based Dyes Enhance the Photovoltaic Performance of the Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Dyes & Pigments*, 2016, **124** (124): 63–71.
- [14] Cai N, Moon S J, Cevey-Ha L, et al. An Organic D- π -A Dye for Record Efficiency Solid-state Sensitized Heterojunction Solar Cells [J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(4): 1452.
- [15] Yang J B, Ganesan P, Teuscher J, et al. Influence of the Donor Size in D- π -A Organic Dyes for Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(15): 5722–5730.
- [16] Wang S, Wang H R, Guo J C, et al. Influence of the Terminal Electron Donor in D-D- π -A Phenothiazine Dyes for Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Dyes & Pigments*, 2014, **109**: 96–104.
- [17] Liu X, Cao Z, Huang H, et al. Novel D-D- π -A Organic Dyes Based on Triphenylamine and Indole-derivatives for High Performance Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **248**(15): 400–406.
- [18] Ning Z, Zhang Q, Wu W, et al. Starburst Triarylamine Based Dyes for Efficient Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2008, **73**(10): 3791.
- [19] Chai Q, Li W, Zhu S, et al. Influence of Donor Configurations on Photophysical, Electrochemical, and Photovoltaic Performances in D- π -A Organic Sensitizers [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, **2**(2): 239–247.
- [20] Yuan R, Liu Z, Wan Y, et al. New D-D- π -A-type Indol-triarylamine Sensitizers for Efficient Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Synthetic Metals*, 2016, **215**(215): 21–27.
- [21] He J, Liu Y, Gao J, et al. New D-D- π -A Triphenylamine-coumarin Sensitizers for Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences Official Journal of the European Photochemistry Association & the European Society for Photobiology*, 2017, **16**(7): 1049–1056.
- [22] Dai P, Yang L, Liang M, et al. Influence of the Terminal Electron Donor in D-D- π -A Organic Dye-sensitized Solar Cells: Dithieno[3,2-b;2,3-d]pyrrole Versus Bis(amine) [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(40): 22436–22447.
- [23] Frisch M, et al. DJ Fox. Gaussian 09 [CP]. Revision C. 01. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [24] Becke A D. Density - functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *The Journal of Chemical Physics*, **98**(1993): 5648–5652.
- [25] Zhang M, Wang Y, Xu M, et al. Design of High-efficiency Organic Dyes for Titania Solar Cells Based on the Chromophoric Core of Cyclopentadithiophene-benzothiadiazole [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6** (10): 2944–2949.
- [26] Chattopadhyay D, Lastella S, Kim S, et al. Length Separation of Zwitterion-functionalized Single Wall Carbon Nanotubes by GPC [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**(5): 728–729.
- [27] Yanai T, Tew D P, Handy N C. A New Hybrid Exchange—correlation Functional Using the Coulomb-attenuating Method (CAM-B3LYP) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, **393**(1–3): 51–57.
- [28] Chaitanya K, Ju X -H, Heron B M. Can Elongation of the p-system in Triarylamine Derived Sensitizers with Either Benzothiadiazole and/or Ortho-fluorophenyl Moieties Enrich Their Light

- Harvesting Efficiency? -a theoretical Study [J]. *Rsc Advances*, 2014, **5**(6): 3978–3998.
- [29] Delley B. An All Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1990, **92**(1): 508–517.
- [30] Perdew J, Burke K, Ernzerh M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. *Physical Review Letters*, 1997, **78**(18).

(上接第 22 页)

- [6] Scribner D A, Sarkady K A, Kruer M R, et al. Adaptive Nonuniformity Correction for IR Focal-plane Arrays Using Neural Networks [C]. *SPIE*, 1991, **4932**: 100–109.
- [7] 樊秀梅, 魏臻, 闫富荣, 等. 基于 BP 神经网络的焦平面阵列的非均匀性校正 [J]. *天津理工大学学报*, 2010, **26**(6): 75–78.
- [8] 赵春晖, 刘振龙. 改进的红外图像神经网络非均匀性校正算法 [J]. *红外与激光工程*, 2013, **42**(4): 1079–1083.
- [9] 蔡靖, 杨晋生. 模糊加权均值滤波器 [J]. *中国图象图形学报*, 2000, **5**(1): 52–56.
- [10] Li Z, Zheng J, Zhu Z, et al. Weighted Guided Image Filtering [J]. *IEEE Transactions on Image Processing*, 2014, **24**(1): 120–129.
- [11] 龙鹏, 鲁华祥. LoG 边缘算子改进的加权引导滤波算法 [J]. *计算机应用*, 2015, **35**(9): 2661–2665.
- [12] 张菲菲, 王文龙, 马国锐, 等. 基于非局部均值滤波与神经网络的红外焦平面阵列非均匀性校正算法 [J]. *红外技术*, 2015, **37**(4): 265–271.
- [13] Vera E, Torres S. Fast Adaptive Nonuniformity Correction for Infrared Focal-Plane Array Detectors [J]. *EURASIP Journal on Applied Signal Processing*, 2005, **13**: 1994–2004.

(上接第 35 页)

- [12] Sonmezoglu S, Alper S E, Akin T. An Automatically Mode-matched MEMS Gyroscope with Wide and Tunable Bandwidth [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2014, **23**(2): 284–297.