

# 不同金属三嗪类卟啉配位自组装染料敏化太阳能电池的研究

武 或<sup>1\*</sup>, 慈成刚<sup>1</sup>, 刘家成<sup>2</sup>, 陈三春<sup>1</sup>, 成 美<sup>1</sup>

(1. 黔南民族师范学院化学化工学院, 贵州省计算催化化学重点实验室, 贵州 都匀 558000;

2. 西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:**根据配位自组装策略设计并合成了含有不同金属的上层天线卟啉 MPor (Zn、Cd、Mn、Co), 与锚定卟啉 ZnPA 通过金属-配体构建轴向配位自组装体 MPor-ZnPA, 并制备染料敏化太阳能电池器件。与 ZnPA 相比, MPor-ZnPA 的光伏性能有明显的提高, 尤其是上层金属采用 Zn 或 Mn 时具有较好的光捕获能力, 可以提高电池性能。当采用金属 Co 时, 结构位阻较大, 产生不利的染料聚集, 导致其光敏器件效率较低。利用理论计算和 TEM 对 MPor-ZnPA 的结构进行了表征。

**关键词:**不同金属; 双层染料; 三嗪; 卟啉; 染料敏化太阳能电池

中图分类号: O614.24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)08-0134-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.027

## Different metals triazine porphyrin coordination self-assembly dye-sensitized solar cells

WU Yu<sup>1\*</sup>, CI Cheng-gang<sup>1</sup>, LIU Jia-cheng<sup>2</sup>, CHEN San-chun<sup>1</sup>, CHENG Mei<sup>1</sup>

(1. Guizhou Provincial Key Laboratory of Computational Catalytic Chemistry, School of Chemistry &

Chemical Engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** According to the coordination self-assembly strategy, the upper antenna porphyrin MPor (Zn, Cd, Mn, Co) containing different metals are designed and synthesized. MPor-ZnPA, an axial coordination self-assembly, is constructed from MPor and the anchored porphyrin ZnPA through metal-ligand. On this basis, the dye-sensitized solar cell devices are prepared. Compared with ZnPA (a single-layer anchored porphyrin), MPor-ZnPA (double-layer coordination self-assembled battery device) has a significantly improved photoelectric conversion efficiency. Especially as Zn or Mn is used as the upper layer metal, it has better light trapping ability and can improve battery performance. As Co is used, the structural steric hindrance is relatively large, resulting in unfavorable dye aggregation, in turn resulting in low efficiency of the photosensitive device. Theoretical calculations and TEM are employed to verify the structure of MPor-ZnPA.

**Key words:** different metals; double-layer dyes; triazine; porphyrins; dye-sensitized solar cells

染料敏化太阳能电池(DSSC)被认为是最具有前景的第3代光伏电池<sup>[1]</sup>。Grätzel课题组于1991年首次报道并使用多吡啶Ru(II)作光敏剂的DSSC,其转换效率可达7.1%<sup>[2]</sup>。过去的几十年里, DSSC得到了飞速的发展<sup>[3-5]</sup>,人们开发了包含金属配合物和不含金属的纯有机染料的DSSC,虽然这些光伏器件具有较高的转换效率,但在制作工艺、环境友好、化合物合成技术等方面受到一定限制。在光器件中,获得高的电荷分离是实现高效太阳能转换效率的关键<sup>[6-9]</sup>。卟啉类化合物是一种大环配体,这种大环配体可容纳大多数金属离子,其光物理和

电化学性能可以通过卟啉环内的不同金属来调节<sup>[10-13]</sup>。金属卟啉类化合物因其在可见光区具有较强的吸收而成为太阳能转换中潜在的光捕获光敏剂,引起人们广泛的关注<sup>[14-16]</sup>。

常见的卟啉类光敏剂均采用D- $\pi$ -A结构单分子卟啉<sup>[17-19]</sup>,这类卟啉光敏剂将电子供体(D)和电子受体(A)集在一个卟啉分子结构中,导致其结构复杂、合成工艺繁琐等不利因素。卟啉配位自组装体系是利用分子工程技术将多个卟啉分子结构进行拆分设计,再组装在一起构建的双层自组装体系的卟啉光敏剂。Imahori和F.D'Souza等<sup>[20-21]</sup>均利用这

收稿日期:2021-08-03;修回日期:2022-05-31

基金项目:贵州省科技厅科学技术基金项目(黔科合-ZK[2021]一般064,[2020]1Y050);贵州省教育厅自然科学基金项目(黔教合KY字[2020]200,黔教合KY字[2020]203);贵州省计算催化化学重点实验室资助项目(黔教合KY字[2017]13)

作者简介:武或(1988-),男,理学博士,副教授,研究方向为功能配位化学,通讯联系人,ywu5@sgmtu.edu.cn。

样的自组装技术构建光伏器件。自组装技术的关键一方面是考虑锚定分子结构;另一方面是考虑上层供电子卟啉结构。供电子体的结构是影响自组装器件光伏性能的关键,常见的上层供电子结构均含有咪唑<sup>[22]</sup>、吩噻嗪<sup>[22]</sup>、二茂铁<sup>[23]</sup>、三苯胺<sup>[24]</sup>、酰肼<sup>[25-26]</sup>等基团。1,3,5-均三嗪是一个对称性很高的合成基元<sup>[27-28]</sup>,通常将其引入到共轭体系中制备光电材料。由于其具有很强的电子亲和性,他的引入可以提高上层卟啉的电子传输能力,从而改变化合物的光电性能。因此将三嗪基团引入到有机化合物中并应用到 DSSC 中有一定的实际意义。

笔者合成了含有 4 种不同金属的 1,3,5-均三嗪卟啉 MPor(Zn、Cd、Mn、Co),如图 1 所示。4 种不同金属卟啉与锚定卟啉(ZnPA)通过金属-配体轴向配位自组装 DSSCs(MPor-ZnPA)<sup>[29]</sup>。

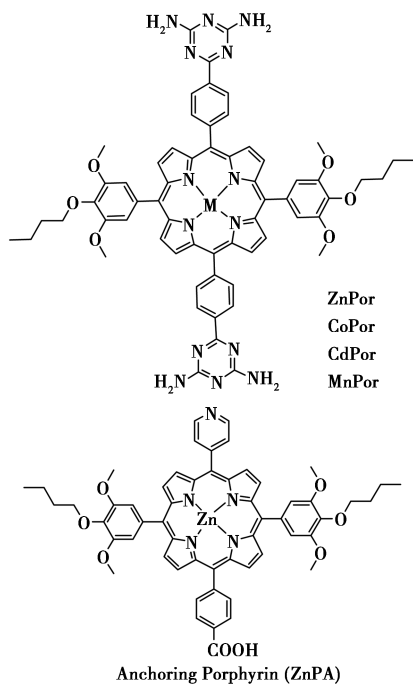


图 1 不同金属卟啉(MPor)和锚定卟啉(ZnPA)的结构

## 1 实验方法

### 1.1 仪器与试剂

X85-2S 恒温磁力搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司生产;HR-21A 型旋转蒸发器,上海沪析实业有限公司生产;SHZ-D(III)循环水式真空泵,巩义予华仪器有限责任公司生产;岛津 UV-2550 型紫外-可见分光光度计,北京京科瑞达科技有限公司生产;agentDD2 400-MR 型核磁共振仪,北京-安捷伦科技有限公司生产;2602 型电流测试仪、

ALS1000 型太阳能仿真分析仪,上海瞬渺光电技术有限公司生产。

丁香醛、对氰基苯甲醛、二氯二氰基苯醌(DDQ)、双氰胺,均为分析纯,阿拉丁试剂生产;溴代正丁烷、醋酸锌、醋酸镉、醋酸钴、醋酸锰、碘化钾、碳酸钾、氢氧化钾,均为分析纯,上海迈瑞尔生产;二氯甲烷、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,北京沃凯生物科技有限公司生产;三氟乙酸(TFA)、吡咯、36%盐酸,均为分析纯,国药化学试剂有限公司生产。

实验中所用的吡咯要重新蒸馏,其他试剂使用前无需进一步纯化或处理,36%盐酸(约 12 mol/L)使用时需稀释。

### 1.2 染料敏化太阳能电池制作过程

双层介孔二氧化钛薄膜由浙江大学王鹏教授组提供<sup>[30]</sup>。将圆形的 TiO<sub>2</sub> 薄膜作为电池负极浸入含锚定分子 ZnPA(2 mmol/L)的乙醇溶液中静置过夜。取出电极后用乙醇冲洗 3 次以洗去没有绑定在 TiO<sub>2</sub> 上的锚定分子,吹干电极后再将其浸泡在上层卟啉 MPor(M:Zn、Cd、Co、Mn)的 CHCl<sub>3</sub>/DMF(体积比为 85/15)溶液中浸泡 1 h 之后,取出电极并用乙腈溶液冲洗 3 次后吹干。将浸泡染料的 TiO<sub>2</sub> 电极与 FTO 导电玻璃电镀组装一起。电极由 35 μm 厚的 Bynel 热熔垫片分离,加压热封。在真空填充系统的辅助下,通过对电极孔洞向两电极之间填充注入电解液(电解液为 50 mmol/L LiI, 30 mmol/L I<sub>2</sub> 的乙腈溶液)。最后用 Bynel 膜和盖玻片对小孔热封制成三明治型夹心结构的染料敏化太阳能电池。

## 2 实验结果

### 2.1 分子合成

卟啉染料合成参考文献[31],锚定卟啉 ZnPA 的合成参考文献[29]。MPor 合成步骤如图 2 所示。其中 a、b 合成参考文献[25,29]。

### 2.2 卟啉 c 合成

卟啉 c 的合成通过常规卟啉合成办法并稍加修改。将 5-(4-氰基苯基)二吡咯甲烷 b(0.26 g, 1 mmol)和 4-丁氧基-3,5-二甲氧基苯甲醛 a(0.238 g, 1 mmol)加入到 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中,通氮气保护反应 10 min,加入 TFA(0.12 mL, 1.5 mmol)继续反应至溶液颜色偏黑,再加入 DDQ(0.57 g, 2.5 mmol),室温继续搅拌 1 h。再加入 DDQ(0.57 g, 2.5 mmol),反应过夜,加入 3 mL 三乙胺,猝灭反应,旋蒸蒸干得粗产物。硅胶柱层析分离用二氯甲烷/石油醚为洗脱剂,收集主要色带。得到产

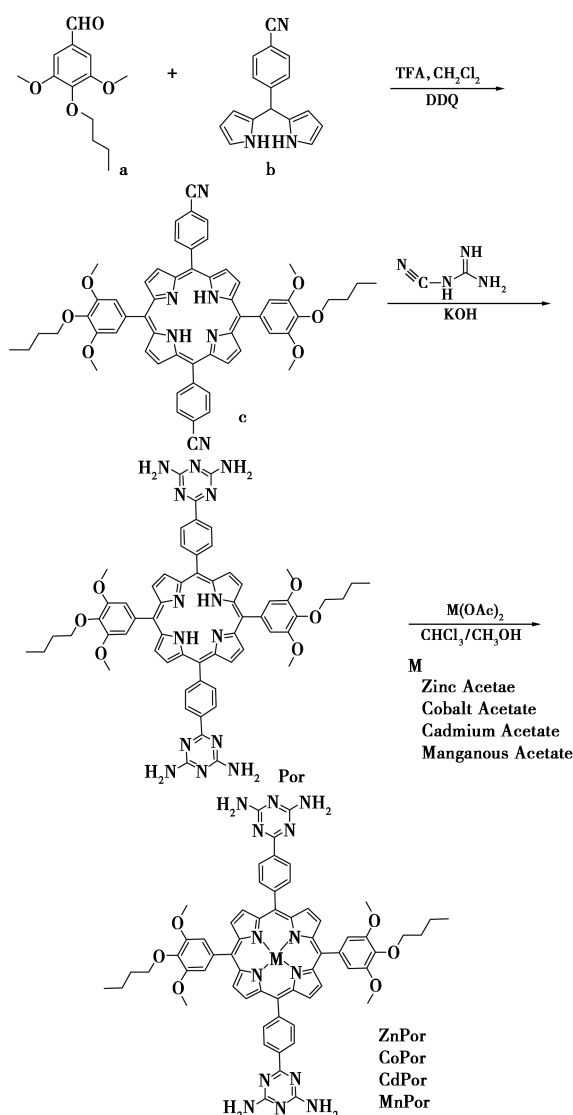


图 2 MPor 合成路线

物为紫色固体,产率为 12%。ESI-MS (API):  $C_{58}H_{52}N_6O_6$ ,  $m/z$ : 929 (928.39)  $[M+H]^+$ 。

### 2.3 卟啉 Por 合成

卟啉 Por 的合成参考文献 [32] 中所述的方法。卟啉 c (0.14 g, 0.15 mmol)、双氰胺 (0.03 g, 0.36 mmol) 和 KOH (0.04 g, 0.7 mmol) 混合加入到 30 mL DMF 中,在 140℃ 下混合搅拌过夜。然后将溶液冷却至室温,加入 40 mL 冰水。将混合溶液加入  $CHCl_3$  中萃取,有机层用水不断清洗,并用无水  $Na_2SO_4$  干燥。蒸发溶剂得到紫色 Por 固体,产率为 83%。 $^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 8.95 (d,  $J = 3.2$  Hz, 4H,  $\beta H$ ), 8.85 (d,  $J = 3.2$  Hz, 4H,  $\beta H$ ), 8.67 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H, ArH), 8.28 (d,  $J = 4.8$  Hz, 4H, ArH), 7.51 (s, 4H, ArH), 6.88 (s, 8H,  $-NH_2-H$ ), 4.16 (t,  $J_1 = J_2 = 4.0$  Hz, 4H,  $-OCH_2-H$ ), 3.86

(brs, 12H,  $-OCH_3-H$ ), 1.79 (m, 4H,  $-CH_2-H$ ), 1.59 (m, 4H,  $-CH_2-H$ ), 1.03 (t, 6H,  $-CH_3-H$ ), -2.92 (s, 2H,  $-NH-H$ )。ESI-MS (API):  $C_{62}H_{60}N_{14}O_6$ ,  $m/z$ : 1097 (1096.48)  $[M+H]^+$ 。

### 2.4 金属卟啉 MPor 合成

将主产物 Por 卟啉 (0.023 g, 0.2 mmol) 溶解在  $CHCl_3/CH_3OH$  (体积比为 2:1, 50 mL) 中,加入  $M(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  (M: Zn、Cd、Co、Mn, 0.45 mmol), 回流 4 h, 蒸干溶剂, 加入二氯甲烷 (25 mL), 用水和 5%  $NaHCO_3$  溶液萃取得粗产物, 再用乙醇和石油醚做洗脱剂柱层析, 收集主要色带。蒸去溶剂后得深紫色产物 MPor, 产率为 83%。ZnPor:  $^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 8.99 (s, 4H,  $\beta H$ ), 8.83 (s, 4H,  $\beta H$ ), 8.68 (d,  $J = 5.2$  Hz, 4H, ArH), 8.26 (d,  $J = 5.2$  Hz, 4H, ArH), 7.44 (s, 4H, ArH), 6.73 (s, 8H,  $-NH_2-H$ ), 4.22 (t,  $J_1 = 4.2$  Hz,  $J_2 = 4.0$  Hz, 4H,  $-OCH_2-H$ ), 3.91 (brs, 12H,  $-OCH_3-H$ ), 1.85 (brs, 4H,  $-CH_2-H$ ), 1.49 (m, 4H,  $-CH_2-H$ ), 1.06 (brs, 6H,  $-CH_3-H$ )。ESI-MS (API):  $C_{62}H_{58}N_{14}O_6Zn$ ,  $m/z$ : 1159 (1158.40)  $[M+H]^+$ 。

## 3 分析讨论

### 3.1 配位自组装过程

组装体 MPor-ZnPA 敏化在  $TiO_2$  电极表面过程: 首先将锚定卟啉 (ZnPA) 通过羧基团固定敏化在  $TiO_2$  电极表面, 然后通过上层卟啉 MPor 不同中心金属 M (II) 离子与锚定卟啉 ZnPA 的 N 原子键合, 即形成上层金属与锚定配体的双层配位自组装结构。详细的配位自组装过程如图 3 所示。

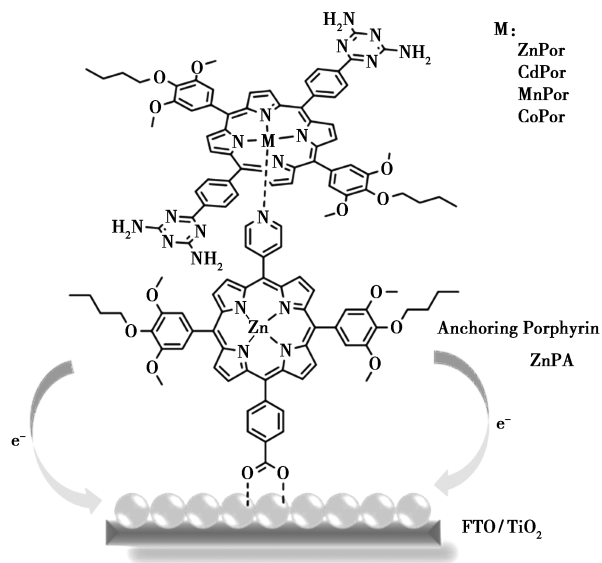


图 3 组装体 MPor-ZnPA 在电极表面配位自组装示意图

### 3.2 组装结构表征

上层卟啉以金属 Zn 为例对自组装体 ZnPor-ZnPA 敏化在半导体  $\text{TiO}_2$  电极表面形貌进行分析<sup>[33]</sup>,通过透射电镜(TEM)扫描测得自组装体薄膜厚度约为 2.3 nm,这与自组装分子模型理论优化高度基本一致,见图 4。表明自组装体 ZnPor-ZnPA 有效地敏化在半导体电极表面,与设计的配位自组装过程一致。

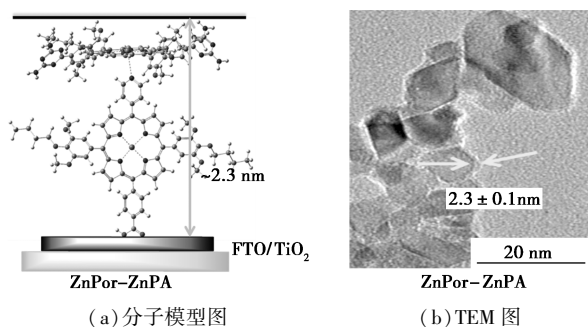
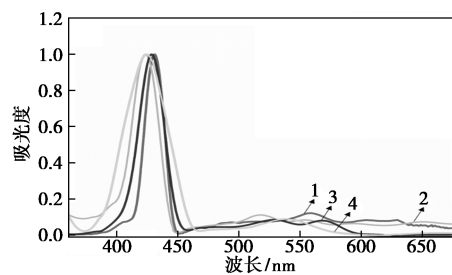


图 4 ZnPor-ZnPA 敏化在  $\text{TiO}_2$  表面分子模型图和 TEM 图

### 3.3 紫外-可见吸收光谱

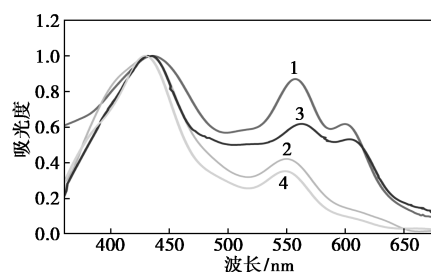
不同金属的上层卟啉 MPor 在  $\text{CHCl}_3$  溶液中的紫外-可见吸收光谱如图 5(a) 所示。由图 5(a) 可知,ZnPor、CdPor、MnPor、CoPor 4 种金属卟啉展示了较强的 Soret 带,分别为 431、423、428、424 nm。4 种金属卟啉在 420~435 nm 处有较强的 Soret 带,这主要归结于分子内  $\pi-\pi^*$  电子跃迁以及卟啉类化合物具有向第二激发态的强跃迁( $S_0-S_2$ )。4 种金属卟啉在 500~650 nm 处有比较宽较弱的 Q 带吸收,这主要是分子内的  $n-\pi^*$  电子跃迁以及向第一激发态的弱跃迁( $S_0-S_1$ )<sup>[34]</sup>。自组装体 MPor-ZnPA 在半导体  $\text{TiO}_2$  薄膜上的紫外光谱如图 5(b) 所示,由图 5(b) 中可以看出,与溶液中光谱对比,光谱有明显展

宽和红移,这主要是因为自组装体 MPor-ZnPA 在  $\text{TiO}_2$  薄膜上形成 J-聚集<sup>[35-36]</sup>。金属 Zn 和 Mn 的自组装染料光谱有明显的展宽,证明这 2 种金属更有利于对光的捕获,从而提高组装体光电性能,这与后面讨论的光伏性能结果一致。



1—ZnPor;2—CdPor;3—MnPor;4—CoPor

(a) MPor 在  $\text{CHCl}_3$  溶液中



1—ZnPor-ZnPA;2—CdPor-ZnPA;3—MnPor-ZnPA;  
4—CoPor-ZnPA

(b) MPor-ZnPA 在  $\text{TiO}_2$  薄膜上

图 5 MPor 在  $\text{CHCl}_3$  溶液中及 MPor-ZnPA 在  $\text{TiO}_2$  薄膜上的紫外-可见吸收光谱

### 3.4 理论计算

为了有效研究组装体 MPor-ZnPA 染料分子轨道中的电子云密度分布,对组装体分子结构优化之后对其基态分子进行密度泛函(DFT)计算。组装体电子云密度分布如图 6 所示。由图 6 中可以看出,MPor-ZnPA 的 HOMO 轨道主要分布在上层卟

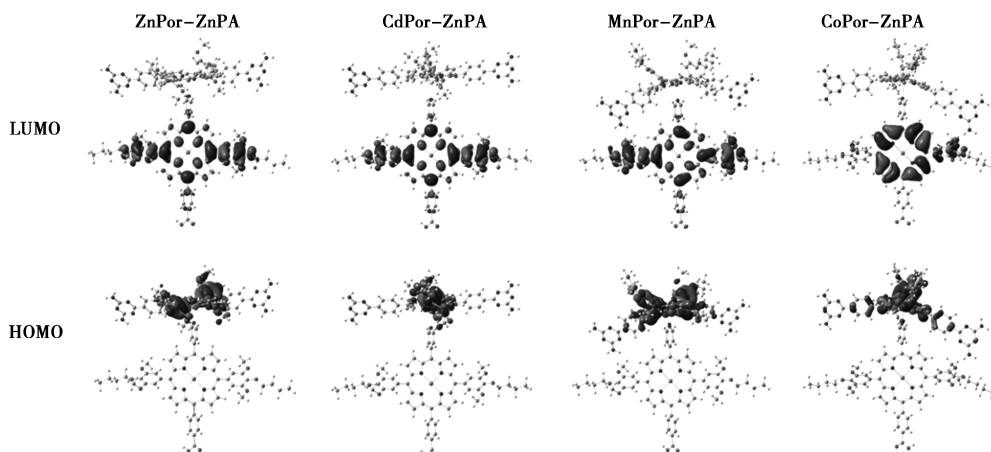


图 6 组装体染料分子轨道分布

中心核上;而 LUMO 轨道主要集中在锚定卟啉 ZnPA 上,其中 ZnPor-ZnPA、CdPor-ZnPA、MnPor-ZnPA 主要集中在锚定分子的  $\pi$  体系和羧基附近,CoPor-ZnPA 主要分布在锚定分子的  $\pi$  体系上,4 种组装体分子轨道分布可以看出,自组装体系可以有效实现电荷分离,金属 Zn、Cd、Mn 效果更佳。通过电子云密度分布可以确保器件有效的光电转换。

自组装 MnPor-ZnPA 染料分子轨道的能级、电解质  $I^-/I_3^-$  电对的氧化还原电势以及  $TiO_2$  的导带 (CB) 能级图如图 7 所示。从图 7 中可知,4 种不同金属组装体的 LUMO 轨道均在  $TiO_2$  导带上,而 HOMO 能级均在电解质  $I^-/I_3^-$  电对之下。组装体 ZnPor-ZnPA、CdPor-ZnPA、MnPor-ZnPA、CoPor-ZnPA 的 HOMO 和 LUMO 的能级差分别为 2.92、3.04、3.02、3.21 eV。这样的电势分布有效地确保了染料层中激发态的电子能够有效注入到  $TiO_2$  的导带中,并保证了氧化态的染料能够有效重生。这几种组装体染料的 HOMO 和 LUMO 能级均与半导体  $TiO_2$  导带和电解质  $I^-/I_3^-$  电对的氧化还原电势适配,说明从热力学方面确保了器件的有效电子转移。

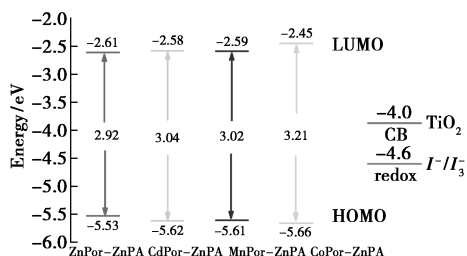
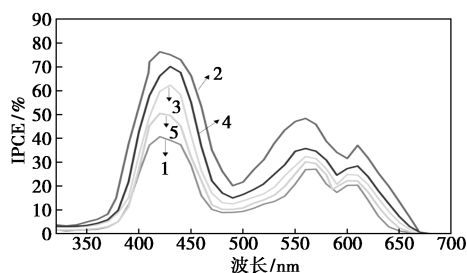


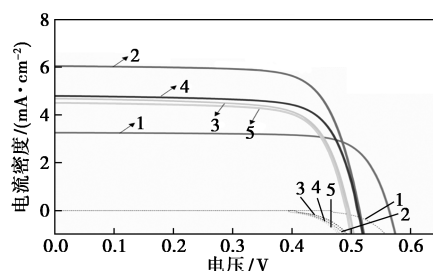
图 7 组装体染料的轨道能级、 $TiO_2$  导带 (CB) 及电解质  $I^-/I_3^-$

### 3.5 光伏性能表征

在标准 AM 1.5G 辐照条件下 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 测定了组装体 MPor-ZnPA 器件的光伏性能。 $IPCE$  光谱和电流-电压 ( $J-V$ ) 曲线如图 8 所示。相应的 DSSC 光伏参数如表 1 所示<sup>[29]</sup>。



1—ZnPA; 2—ZnPor-ZnPA; 3—CdPor-ZnPA; 4—MnPor-ZnPA; 5—CoPor-ZnPA  
(a)  $IPCE$  曲线



1—ZnPA; 2—ZnPor-ZnPA; 3—CdPor-ZnPA; 4—MnPor-ZnPA; 5—CoPor-ZnPA  
(b)  $J-V$  曲线

图 8 卟啉染料敏化太阳能电池的  $IPCE$  曲线和  $J-V$  曲线

表 1 卟啉染料敏化太阳能电池光伏性能参数

dye	$J_{sc}/$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}/$ V	填充因子 $FF/$ %	效率 $\eta/$ %
ZnPA <sup>a</sup>	3.26	0.56	77.1	1.40
ZnPor-ZnPA	6.04	0.51	73.0	2.25
CdPor-ZnPA	4.68	0.50	73.1	1.71
MnPor-ZnPA	4.80	0.51	74.0	1.82
CoPor-ZnPA	4.51	0.49	71.0	1.57

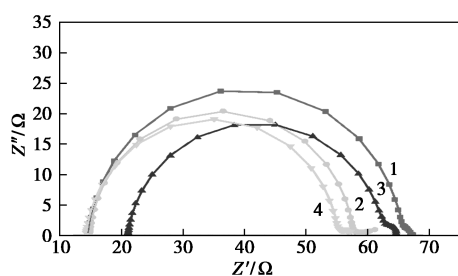
从图 8(a) 中可以看出,尽管使用  $TiO_2$  薄膜,但所有自组装体染料在  $400\sim 450 \text{ nm}$  处均表现出较高的  $IPCE$  值, ZnPor-ZnPA、CdPor-ZnPA、MnPor-ZnPA、CoPor-ZnPA 的  $IPCE$  最大值分别为 75%、62%、70% 和 50%。锚定卟啉 ZnPA 的  $IPCE$  最大值仅为 41%,说明上层卟啉的加入可以有效提高电池器件的  $IPCE$ ,从而产生良好的电荷分离和电子注入。所有染料都能在光谱范围内有效的将可见光转化为光电流。染料的短路电流密度 ( $J_{sc}$ ) 值由高到低依次为 ZnPor-ZnPA > MnPor-ZnPA > CdPor-ZnPA > CoPor-ZnPA > ZnPA,这一变化趋势和  $IPCE$  光谱的宽度一致。从自组装染料在  $TiO_2$  薄膜上的紫外-可见吸收光谱可看出,由于金属 Zn 和 Mn 的自组装体有明显的展宽和红移,从而增强对光的捕获能力,因此有较高的短路电流。另一方面,金属 Co 的加入降低了上层染料的供电子能力,导致 Co 的自组装器件  $J_{sc}$  降低。较高较宽的  $IPCE$  光谱可以促进较高的  $J_{sc}$  和整体的光电转换效率。

由图 8(b) 中可以看出,锚定卟啉 ZnPA 的开路电压 ( $V_{oc}$ ) 明显高于自组装体 MPor-ZnPA 的开路电压值,这主要是因为组装体染料电池存在着一定的染料聚集,减缓了氧化态染料的重生,降低了  $TiO_2$  导带中电子的寿命,从而导致组装体器件开路电压

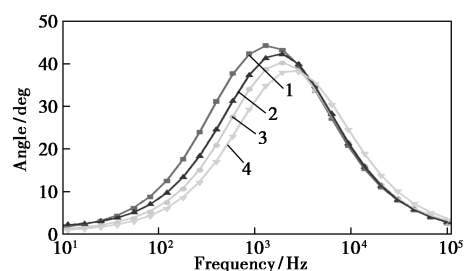
值低。自组装体中金属 Zn 具有较高的  $V_{oc}$ , 主要是由于上层卟啉中心金属 Zn 与锚定卟啉垂直配位, 减少了不利的空间位阻, 抑制了电子注入半导体  $TiO_2$  上与电解质之间的染料聚集和复合。金属 Co 具有较低的  $V_{oc}$ 。上层金属不同, 导致上层卟啉结构的变化, 上层卟啉与锚定卟啉在配位时就会产生空间位阻, 空间位阻对自组装染料分子和电解质之间会造成染料聚集、复合等现象。这一现象从而降低了电池器件的  $V_{oc}$ 。这一研究主要是从理论结构优化所得, 和前期文献[37]的研究一致。总之, ZnPor-ZnPA 器件具有较高的短路电流 ( $J_{sc} = 6.04 \text{ mA/cm}^2$ ) 和较优的光电转换效率 ( $\eta = 2.25\%$ ,  $FF = 0.73$ ), 开路电压为  $V_{oc} = 0.51 \text{ V}$ , 在组装体系中其性能最优。

### 3.6 电化学阻抗谱

电子复合动力学对染料敏化太阳能电池 (DSSC) 的开路电压  $V_{oc}$  有很大的影响, 因此利用电化学阻抗谱对 DSSC 进行研究<sup>[38]</sup>。在暗条件下, 使用不同开路电压作为偏压, 在频率  $0.1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$  范围内测得组装体器件的 Nyquist 和 Bode 图, 如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看到 2 个半圆, 较小的半圆与 Pt/电解质界面的电子扩散电阻有关, 较大的半圆与  $TiO_2$ /染料/电解质界面的电子复合电阻 ( $R_{rec}$ ) 有关。从图中明显可知, 几种自组装体器件的半圆半径由大到小顺序为: ZnPor-ZnPA > MnPor-ZnPA > CdPor-ZnPA > CoPor-ZnPA, 较大的电子复合电阻意味着有较小的暗电流, 有较少的电荷重组, 这与  $V_{oc}$  的变化趋势一致。电子寿命 ( $\tau$ ) 可根据 Bode 相位图进行估算  $\tau = 1/(2\pi f)$ , 其中  $f$  为低频区频率<sup>[39]</sup>。从图 9(b) 可知, 电子寿命大小顺序为: ZnPor-ZnPA > MnPor-ZnPA > CdPor-ZnPA > CoPor-ZnPA, CoPor-ZnPA 具有较短的电子寿命是因为染料结构导致在半导体  $TiO_2$  表面的负载量较低。ZnPor-ZnPA 与其他组装体相比具有较高的电子寿命, 表明其暗电流最低, 因此具有较高的  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$ 。



(a) Nyquist 图



(b) Bode 图

1—ZnPor-ZnPA; 2—CdPor-ZnPA; 3—MnPor-ZnPA;  
4—CoPor-ZnPA

图 9 卟啉染料敏化太阳能电池的电化学阻抗谱

## 4 结论

设计合成了 4 种不同金属 (Zn、Cd、Mn、Co) 的含三嗪基团的上层卟啉分子 MPor, 并通过轴向配位自组装与锚定卟啉 ZnPA 进行配位, 形成不同金属的 4 种配位自组装 MPor-ZnPA 染料敏化太阳能电池器件。通过测试表明, 上层天线卟啉采用金属 Zn 和 Mn 时组装染料具有更好的光捕获能力, 电池器件具有较高  $J_{sc}$ 。另一方面, 自组装体电池器件由于双层染料, 存在染料聚集, 因此其开路电压  $V_{oc}$  均低于单层锚定卟啉 ZnPA。通过理论计算结构优化可知, 上层卟啉采用金属 Zn 时, 可与锚定卟啉垂直配位, 减少了不利的空间位阻, 有效抑制一些染料的聚集, 因此上层金属为 Zn 时, 具有较高的  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$ , 有效提升自组装体的光电转换效率。

### 参考文献

- [1] Gong J, Sumathy K, Qiao Q, *et al.* Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 68: 234-246.
- [2] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films [J]. *Nature*, 1991, 353: 737-740.
- [3] Nazeeruddin M K, Péchy P, Renouard T, *et al.* Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline  $TiO_2$ -based solar cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 1613-1624.
- [4] Han L, Islam A, Chen H, *et al.* High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-Adsorbent [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6057-6060.
- [5] 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]. *Chem Commun*, 2015, 51: 15894-15897.
- [6] Imahori H, Kang S, Hayashi H, *et al.* Photoinduced charge carrier dynamics of zn-porphyrin- $TiO_2$  electrodes: The key role of charge recombination for solar cell performance [J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 3679-3690.

- [7] Rao A, Chow P C Y, Gélinas S, *et al.* The role of spin in the kinetic control of recombination in organic photovoltaics[J]. *Nature*, 2013, 500: 435–439.
- [8] Jailaubekov A E, Willard A P, Tritsch J R, *et al.* Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics[J]. *Nat Mater*, 2013, 12: 66–73.
- [9] Umeyama T, Imahori H. Electron transfer and exciplex chemistry of functionalized nanocarbons: Effects of electronic coupling and donor dimerization[J]. *Nanoscale Horiz*, 2018, 3: 352–366.
- [10] Kadish K M, Smith K M, Guillard R. *The porphyrin handbook* [M]. Amsterdam; Elsevier, 2000: 1–20.
- [11] Sorokin A B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis [J]. *Chem Rev*, 2013, 113: 8152–8191.
- [12] Ghosh A. Electronic structure of corrole derivatives: Insights from molecular structures, spectroscopy, electrochemistry, and quantum chemical calculations[J]. *Chem Rev*, 2017, 117: 3798–3881.
- [13] Fang Y, Ou Z, Kadish K M. Electrochemistry of corroles in nonaqueous media[J]. *Chem Rev*, 2017, 117: 3377–3419.
- [14] Gust D, Moore T A, Moore A L. Mimicking photosynthetic solar energy transduction[J]. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 40–48.
- [15] Imahori H. Giant Multiporphyrin Arrays as artificial light-harvesting antennas[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 6130–6143.
- [16] Mahmood A, Hu J Y, Xiao B, *et al.* Recent progress in porphyrin-based materials for organic solar cells[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 16769–16797.
- [17] Ide R, Fujimori Y, Tsuji Y, *et al.* Structural effects on the incident photon-to-current conversion efficiency of Zn porphyrin dyes on the low-index planes of TiO<sub>2</sub>[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(1): 128–135.
- [18] Higashino T, Kawamoto K, Sugiura K, *et al.* Effects of bulky substituents of push-pull porphyrins on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(24): 15379–15390.
- [19] Song H, Li X, Ågren H, *et al.* Branched and linear alkoxy chains-wrapped push-pull porphyrins for developing efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Dyes Pigments*, 2017, 137: 421–429.
- [20] Kira A, Umeyama T, Matano Y, *et al.* Supramolecular donor-acceptor heterojunctions by vectorial stepwise assembly of porphyrins and coordination-bonded fullerene arrays for photocurrent generation[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(9): 3198–3200.
- [21] Subbaiyan N K, Wijesinghe C A, D'Souza F. Supramolecular solar cells: Surface modification of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with coordinating ligands to immobilize sensitizers and dyads via metal-ligand coordination for enhanced photocurrent generation[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(41): 14646–14647.
- [22] Wu Y, Liu H, Liu J C, *et al.* A novel self-assembly based on double-layer zinc porphyrin sensitizers in supramolecular solar cell[J]. *J Coord Chem*, 2019, 72(1): 69–82.
- [23] Wu Y, Liu H, Wu F Y, *et al.* New type of ferrocene group substituted porphyrin axial coordinate self-assembly for dye-sensitized solar cells[J]. *Org Electron*, 2019, 71: 290–295.
- [24] Wu Y, Guo W B, Zhang J X, *et al.* Two self-assembled supramolecular solar cells sensitized via axial coordination with zinc porphyrin[J]. *J Coord Chem*, 2016, 69(21): 3148–3157.
- [25] Wu Y, Zhang Q, Liu J C, *et al.* A novel self-assembly with two aceto-hydrazide zinc porphyrins coordination polymer for supramolecular solar cells[J]. *Org Electron*, 2017, 41: 301–306.
- [26] Wu Y, Liu J C. Self-assembly with two zinc porphyrins coordination polymers for dye-sensitized solar cells[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2020, 36(7): 1283–1290.
- [27] Quesada M, de la Peña-O'Shea V A, Aromí G, *et al.* A molecule-based nanoporous material showing tuneable spin-crossover behavior near room temperature[J]. *Adv Mater*, 2017, 19(10): 1397–1402.
- [28] Inomata H, Goushi K, Masuko T, *et al.* High-efficiency organic electrophosphorescent diodes using 1,3,5-Triazine electron transport materials[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(7): 1285–1291.
- [29] Han F M, Yang J, Zhe Y, *et al.* Study on a series of novel self-assembly supramolecular solar cells based on a double-layer structured chromophore of Zn-porphyrins[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(21): 8862–8868.
- [30] Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, *et al.* Enhance the performance of dye-sensitized solar cells by co-grafting amphiphilic sensitizer and hexadecylmalonic acid on TiO<sub>2</sub> nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(51): 14336–14341.
- [31] Mitteilung, Mescaline Derivate, Daniel Trachsed. Synthese von neuen (Phenylalkyl)aminen zur untersuchung von strukturaktivitätsbeziehungen, mitteilung, mescaline erivate[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2002, 85: 3019–3026.
- [32] Carcel C M, Laha J K, Loewe R S. Porphyrin architectures tailored for studies of molecular information storage[J]. *Org Chem*, 2004, 69: 6739–6750.
- [33] Palomares E, Martínez-Díaz M V, Haque S A, *et al.* State selective electron injection in non-aggregated titanium phthalocyanine sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films[J]. *Chem Commun*, 2004, (18): 2112–2113.
- [34] Kotteswaran S, Ramasamy P. The influence of triphenylamine as a donor group on zn-porphyrin for dye sensitized solar cell applications[J]. *New J Chem*, 2021, 45(5): 2453–2462.
- [35] Ji J M, Zhou H, Kim H K. Rational design criteria for D- $\pi$ -A structured organic and porphyrin sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(30): 14518–14545.
- [36] Chen B, Sun L, Xie Y S. Modulation of photovoltaic behavior of dye-sensitized solar cells by electron donors of porphyrin dyes and co-sensitization[J]. *Chin Chem Lett*, 2015, 26(7): 899–904.
- [37] Lee W, Yuk S B, Choi J, *et al.* The effects of the number of anchoring groups and N-substitution on the performance of phenoxazine dyes in dye-sensitized solar cells[J]. *Dyes Pigments*, 2014, 102: 13–21.
- [38] Wang Q, Moser J E, Grätzel M. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(31): 14945–14953.
- [39] Yu L, Fan K, Duan T, *et al.* Efficient panchromatic light harvesting with co-sensitization of zinc phthalocyanine and bithiophene-based organic dye for dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(4): 718–725. ■