太阳能电池用光敏活性染料的合成

孙世国　彭孝军　徐勇前　孙立成
(大连理工大学精细化工国家重点实验室,辽宁 大连 116012)

摘要:设计合成了含有两个羧酸(酯)基的铼联吡啶和钌三联吡啶光敏活性染料,其中的羧酸酯基水解成羧基后可作为光敏染料与纳米二氧化钛表面发生键合的活性基团。详细研究了染料的合成及提纯方法,并利用^{1}H - ^{1}H COSY、HSQC、HMBC 等二维相关 NMR 谱和电喷雾质谱(ESI - MS)对染料的结构进行了准确表征。

关键词:光敏染料;太阳能电池;纳米二氧化钛
中图分类号:TQ618.98　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:0253 - 4320(2003)01 - 0037 - 04

Synthesis of photosensitive-dyes used for solar cells

SUN Shi-guo, *PENG Xiao-jun*, *XU Yong-qian*, *SUN Li-cheng*
(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Two kinds of photosensitive-dyes, rhenium(Ⅰ) bipyridine and ruthenium(Ⅱ) tris-bipyridine, were designed and synthesized. The ethoxycarbonyl groups in these dyes could be used as anchoring groups for attaching these dyes to the surface of nano-TiO_2 after hydrolyzing. The synthesis and purification methods were studied and the dyes' structures were confirmed by using electrospray ionization mass spectrometer (ESI-MS) and 2D-NMR (^{1}H-^{1}H COSY, HSQC and HMBC) spectra.

Key words: photosensitive-dyes; solar cells; nano-TiO_2

随着煤、石油、天然气等矿物能源的日益枯竭,人们迫切需要寻找其他的可替代能源,太阳能愈来愈受到广泛注意。1991 年,Grätzel 等[1]发明了一种利用吸附光敏染料的纳米二氧化钛薄膜为光电阳极的太阳能电池,其光电转换效率在 AM 1.5 模拟日光(相当于入射角 37°时的太阳光)照射下可达 7.1% ~7.9%,引起了人们的高度重视,预计未来几年内这种光电池可进入实用阶段。

光电池的工作原理可参见文献[2]。在该类太阳能电池中,吸附在纳米二氧化钛表面的光敏染料吸收太阳能后,染料中心的金属离子受到激发,跃迁至激发态,激发态电子迅速注入到紧邻的较低能级的 TiO_2 导带中,发生电子的迁移,是产生光电流的关键。要获得良好的光电转化效率及较长的使用寿命,就要求所使用的光敏染料不但要对太阳光具有良好的广泛吸收,还要具有合适的氧化-还原电位(染料的激发态与半导体的导带电位相匹配)、激发态寿命长以及具有良好的稳定性,能经受住不少于 10^8 的激发氧化-还原等。现有研究表明,用羧基作为光敏染料与纳米二氧化钛表面发生键合的活性基团取得了最佳的效果[3]。因此笔者在已有工作[4]的基础上,设计合成了以铼联吡啶、钌三联吡啶为母体结构的含有两个羧基活性基团的光敏染料,见图 1 中化合物(1)、(2)。这些染料的结构及合成方法的优化、二维核磁谱表征等研究以前未见文献报道。

1　实验部分

1.1　仪器及试剂

核磁(^{1}H NMR)与电喷雾质谱(ESI - MS)数据分别在 Varian INOVA 400 MHz(TMS 为内标)和 HP1100 High Performance Liquid Chromatography/Mass Selective Detector 上测得。*cis* - $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$(bpy 为联吡啶,下同)按文献[5]方法合成,$Re(CO)_5Cl$、4,4′ - 二甲基 - 2,2′ - 联吡啶、NH_4PF_6、$AgPF_6$ 等均购于

收稿日期:2002 - 10 - 24
基金项目:国家自然科学基金资助项目(2000761747)
作者简介:孙世国(1967 -),男,博士生;彭孝军(1962 -),男,博士,教授,博导,主要研究方向为超分子化学和生物分子探针,通讯联系人,0411 - 3673467,pengxj@chem.dlut.edu.cn。

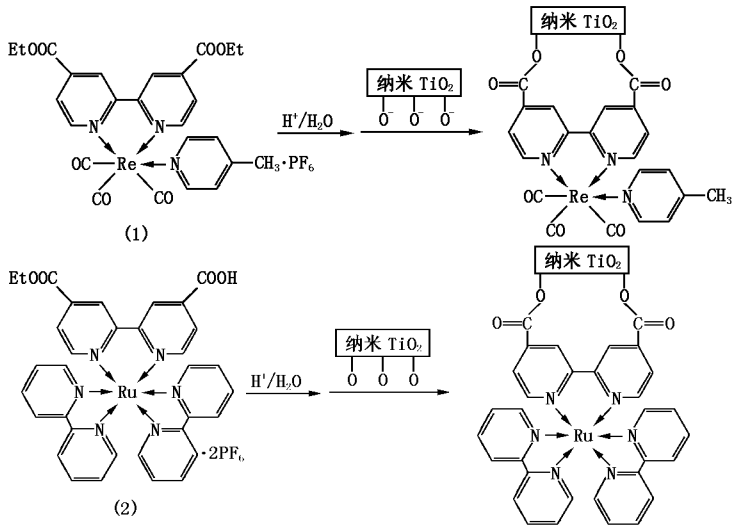

图 1　光敏染料的应用

Aldrich,其他原料为国产分析纯或化学纯。

1.2　染料的合成

1.2.1　Re[bpy(COOEt)$_2$](CO)$_3$(4 - methylpyridine)(1)的合成

2,2′-联吡啶-4,4′-二羧酸(4):将 2.0 g(10.8 mmol)4,4′-二甲基-2,2′联吡啶(3)加入到 25 mL 浓硫酸中,搅拌溶解后冷却到 0℃,在 1 h 内分批加入 6.5 g(65.1 mmol) CrO_3。将此蓝绿色溶液升温至 75℃,恒温 4 h,再在室温下搅拌 10 h[6]。将反应物倾倒在冰水浴中,过滤。将滤饼充分水洗后再将其悬浮在水中,强烈搅拌下加入 KOH 颗粒至 pH = 9 ~ 10,过滤除掉蓝绿色的不溶物,滤液用盐酸酸化至 pH = 1 ~ 2 后析出白色沉淀。抽滤,水洗,乙醇洗,乙醚洗,干燥后得白色粉末状产品(4)2.4 g,收率 91%,它几乎不溶于各种常用的有机溶剂(熔点 > 360℃)。

2,2′-联吡啶-4,4′-二羧酸乙酯(5):将 1.9 g(4)(7.8 mmol),4.3 mL 浓硫酸和 100 mL 无水乙醇混合后加热回流 8 h(过程见图 2)。冷却后,将反应液倾到在冰上,用质量分数 25% 的 NaOH 水溶液中和至近中性时析出白色沉淀,过滤,水洗,烘干后得到(5)的粗品。用 95% 的乙醇/水混合溶剂重结晶后得到 2.1 g 白色针状晶体,收率 90%。^{1}H 核磁共振(δ,DMSO - d_6):1.40(t, J = 7.0 Hz, 6H, —OCH_2CH_3),4.42(q, J = 7.0 Hz, 4H, —OCH_2CH_3),7.89(d, J = 4.5 Hz, 2H, H_2, $H_{2'}$),8.82(s, 2H, H_1, $H_{1'}$),8.89(d, J = 4.5 Hz, 2H, H_3, $H_{3'}$),各原子序号参见图 2 中化合物(5)。ESI - MS 正模式:$[M + H^+]^+$(m/z 301.1)。

Re[bpy(COOEt)$_2$](CO)$_3$(4 - methylpyridine)(1):将 250 mg(0.7 mmol) $Re(CO)_5Cl$ 和等摩尔的(5)加入到 100 mL 的甲苯溶液中,加热回流 1 h(见图 2),蒸干溶剂后得到橙色固状物(6),向其中加入 20 mL 乙醇,1.0 mmol 的 $AgPF_6$ 和 1.0 mmol 的 4-甲基吡啶,继续加热回流 1.5 h。冷却,蒸干溶剂,向其中加入 50 mL 二氯甲烷,自然过滤以除掉反应中生成的 AgCl 沉淀。用二氯甲烷充分洗涤滤渣后,合并洗滤液,利用旋转蒸发器将二氯甲烷蒸干,然后在硅胶层析柱上进行分离提纯。收集橙黄色组分,蒸干展开剂后再将其溶于极少量的二氯甲烷中,加入饱和的 NH_4PF_6 水溶液以置换 Cl^- 离子,将析出的沉淀过滤、水洗,干燥后得亮黄色粉末状产品(1),收率为 91%。^{1}H NMR(δ,DMSO - d_6):1.43(t, J = 7.0 Hz, 6H, —OCH_2CH_3),2.28(s, 3H, —CH_3),4.49(q, J = 7.0 Hz, 4H, —OCH_2CH_3),7.23(d, J = 6.0 Hz, 2H, H_5, $H_{5'}$),8.23(d, J = 5.6 Hz, 2H, H_2, $H_{2'}$),8.25(d, J = 6.0 Hz, 2H, H_4, $H_{4'}$),9.15(s, 2H, H_1, $H_{1'}$),9.52(d, J = 5.6 Hz, 2H, H_3, $H_{3'}$),各原子序号参见图 1 中化合物(1)。ESI - MS 正模式:$[M - PF_6^-]^+$(m/z 664.1)。

1.2.2　Ru(bpy)$_2$[bpy(CO_2Et)$_2$][PF_6]$_2$(2)的合成

在磁力搅拌下,向溶有 90 mg(0.30 mmol)(5)的 40 mL 乙醇溶液中加入 141 mg *cis* - Ru(bpy)$_2Cl_2 \cdot 2H_2O$(0.27 mmol)。氩气保护下,加热回流 6 h 后反应液变成亮橙色(见图 3)。用旋转蒸发器蒸干溶剂后,把得到的红色沉淀物溶于水中,过滤除掉没反应的(5),用 5 mL 水洗涤滤渣,合并洗、滤液,将水蒸干后得到红色油状物,再将其溶于极少量的甲醇中,加入饱和的 NH_4PF_6 水溶液,析出(2)的沉淀,过滤后水洗,干燥。用

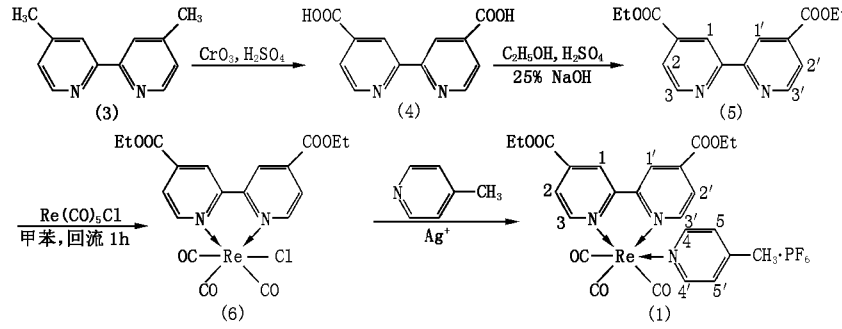

图 2　染料(1)的合成路线

体积比为 5∶1∶1 的 $CH_3CN:H_2O:KNO_3$(饱和水溶液)的混合溶液作为展开剂进行硅胶柱层析分离提纯,收集红色组分,蒸干展开剂后将其溶于极少量的甲醇中,加入饱和的 NH_4PF_6 水溶液以置换 NO_3^- 对离子,将析出的沉淀过滤、充分水洗,干燥后得 231 mg 暗紫色粉末状产品(2),收率 88%。^{1}H NMR(δ,DMSO - d_6):1.41(t, J = 7.1 Hz,3H,—OCH_2CH_3),4.45(q, J = 7.1 Hz,2H,—OCH_2CH_3),7.47(t, J = 6.0 Hz,2H,H_{10},$H_{10'}$),7.53(t, J = 6.4 Hz,2H,H_6,$H_{6'}$),7.71(t, J = 4.4 Hz,2H,H_{11},$H_{11'}$),7.75(t, J = 6.0 Hz,2H,H_7,$H_{7'}$),7.88(dd, J = 5.4 Hz,1.2 Hz,2H,H_2,$H_{2'}$),7.92 ~ 7.97(d, J = 5.8 Hz,2H,H_3,$H_{3'}$),8.13(d, J = 7.2 Hz,2H,H_9,$H_{9'}$),8.16(d, J = 7.2 Hz,2H,H_5,$H_{5'}$),8.80(d, J = 7.8 Hz,2H,H_8,$H_{8'}$),8.81(d, J = 7.8 Hz,2H,H_4,$H_{4'}$),9.17 ~ 9.18(s,2H,H_1,$H_{1'}$),各原子序号参见图 3 中化合物(2)。ESI - MS 正模式:$[M - PF_6^-]^+$ (m/z 831.0),$[M - 2PF_6^-]^{2+}$ (m/z 343.0)。

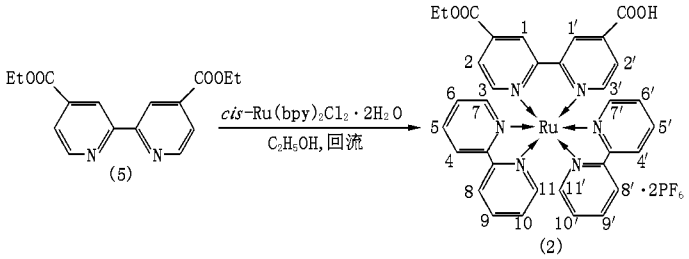

图 3　染料(2)的合成路线

2　结果与讨论

2.1　染料结构的设计

太阳能电池中常用的染料结构为联吡啶钌系列,"N_3 染料"——顺-(4,4′-二羧基-2,2′-联吡啶)-二硫氰合钌是目前公认效果较好的[7],其结构如图 4 所示。虽然它具有稳定性好、激发态反应活性高、激发态寿命长等优点,但其吸收光谱范围与太阳光谱还不能很好地匹配。因此设计合成吸收范围较宽,能最大限度地利用太阳光能的新的光敏染料体系仍是人们的主要研究方向之一。

笔者设计的 $Ru(bpy)_3$ 类染料在 200 ~ 650 nm 光谱范围内有强吸收,吸收太阳光后能迅速跃迁到激发态(< 10 ps),量子产率高($\Phi \approx 1$),其激发态的三线态寿命长,$[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ 与 $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ 或 $[Ru(bpy)_3]^+$ 的结构差异很小,使得电子转移非常迅速,在这方面笔者已做了大量的工作[4]。若与纳米 TiO_2 表面发生共价键合,可获得高的电子传递速度和效率;铼(Ⅰ)也是属于 d^6 轨道的金属离子,Re(Ⅱ/Ⅰ)具有比 Ru(Ⅲ/Ⅱ)更高的还原电位,因此可以为面际电子传递提供更大的驱动力,铼联吡啶络合物吸收可见光后同样可形成 MLCT 过渡态(Metal-to-Ligand Charge Transfer Transition),其寿命可达几十至几百纳秒,该类化合物在 200 ~ 550 nm 光谱范围内有强吸收,并具有较好的光热稳定性[8],亦有可能具有良好的光诱导电子传递性能,如将其利用到太阳能电池上有可能会得到良好的效果。

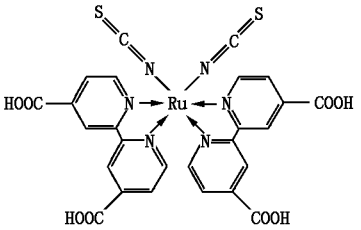

图 4　N_3 染料的结构

光敏染料分子可通过羧基与二氧化钛形成共价的酯键交链,多个羧基可望形成多个酯键,有利于得到稳定的二氧化钛光敏体系。为了染料的合成和后处理方便,合成时先将染料中的羧基进行了酯化处理,在染色之前可再将这些酯基水解还原成为原来的羧基(见图 4)。基于上述思想,笔者设计了染料(1)和(2)。

2.2　染料的合成与纯化

化合物(5)在乙醇中重结晶时损失较大,不经过重结晶而直接进行的合成反应,亦可得到纯度和收率较高的染料(1)和(2),因此合成中可不进行重结晶操作。在染料(1)的合成中,中间体(6)也没有经纯化而直接与 4 - 甲基吡啶进行了配位反应,使染料(1)的总收率提高到 90% 以上,而文献[9]中合成类似结构化合物的收率仅为 20% 左右;同时笔者还减少了原料 $AgPF_6$ 和 4 - 甲基吡啶配体的用量(文献中投料均为 3 倍用量)。

2.3　染料的结构表征

根据化合物(1)的^{1}H NMR 仅可以肯定 H_1、$H_{1'}$(δ = 9.15)的位置,而吡啶环上其他几组氢特别是 H_2、$H_{2'}$和 H_4、$H_{4'}$的化学位置则不易确定,因为这些原子所处的化学环境非常类似。因此笔者测定了^{1}H - ^{1}H COSY(氢检测同核氢氢相关谱),HMBC(氢检测异核多重建相关谱),HSQC(氢检测单量子相关

谱)等二维相关 NMR 谱,几个谱图相互佐证,就可以确定出其余原子的化学位移为:H_3、$H_{3'}$(δ = 9.52),H_4、$H_{4'}$(δ = 8.25),H_2、$H_{2'}$(δ = 8.23),H_5、$H_{5'}$(δ = 7.23)。ESI - MS 检测到准分子离子[M - PF_6^-]$^+$峰(m/z 664.1)[染料(1)的相对分子质量是809,其中铼是+1价,对离子为1个 PF_6^-],同时可观察到 m/z 662.1,此为铼的同位素峰,两者的相对丰度比近似为100:59.7,与自然界铼的同位素丰度比相一致。这些都与染料(1)的结构非常吻合,表明其结构正确。

同理,根据染料(2)的^{1}H NMR 图只能肯定联吡啶环上 H_1、$H_{1'}$(δ = 9.17 ~ 9.18)的位置,联吡啶环上其他原子的化学位移却很难确定,而利用二维 NMR 谱就可以轻而易举地解决这一问题。ESI - MS 正模式下检测到 m/z 831.0 和 m/z 343.0,分别是(2)脱掉一个 PF_6^- 形成的准分子离子[M - PF_6^-]$^+$峰和脱掉2个 PF_6^- 形成的二价电荷离子[M - 2PF_6^-]$^{2+}$峰[染料(2)的相对分子质量是976,其中钌为+2价,对离子为2个 PF_6^-],同时在 m/z 831.0 附近可观察到钌的各同位素峰,与染料(2)的结构非常吻合,证明了(2)的结构是正确的。

3 结论

笔者合成了铼联吡啶和钌三联吡啶类两个太阳能电池用光敏染料,结构正确。对其合成方法进行了初步探索,分别得到了简单易行、收率较高的合成路线。同时研究表明,二维 NMR 与 ESI - MS 谱可作为此类光敏染料结构鉴定的有力手段。

参考文献

[1] O' Regan B, Grätzel M. [J]. Nature, 1991, 353: 737 - 740.

[2] Hagfeldt A, Grätzel M. [J]. Chem Rev, 1995, 95: 60.

[3] Nazeeruddin Md K, Humphry-Baker R, Gratzel M, *et al*. [J]. Chem Commun 1998, 6: 719 - 720.

[4] Sun L, Hammarström L, Åkermark B, *et al*. [J]. Chem Soc Rew, 2001, 30: 36 - 49.

[5] Sullivan B P, Salmon D J, Meyer T J. [J]. Inorg Chem, 1978, 17: 3334.

[6] Carelli N, Vierling P. [J]. J Org Chem, 1992, 57: 3046 - 3051.

[7] Hagfeldt A, Graetzel M. [J]. Acc Chem Res, 2000, 33: 269.

[8] Shaver R J, Perkovic M W, Rillema D P, *et al*. [J]. Inog Chem, 1995, 34: 5451.

[9] MacQueen D B, Schanze K S. [J]. J Am Chem Soc, 1991, 113: 7472. ■

2003 越南河内国际贸易展览会

越南贸易部主办的越南河内国际贸易展览会每年4月在河内讲武展览中心定期举办。该展会现已成为越南最大的国际性综合贸易展览会之一,是世界各国特别是东南亚国家扩大对越经贸合作的重要桥梁和有效途径。由于越南工业基础薄弱,生产技术设备相对落后,需要大量进口机电产品、石油和化工产品、轻工产品及日用消费品等,具备一定的市场发展潜力和广阔的合作空间。上届展会展出面积近2万 m^2,有来自20个国家和地区的450家及越南本国的300家企业参展。中国代表团展出了化工、电子、机械、轻工、纺织、医药、保健品、办公用品等,贸易成交额225.93万美元,全国化工国际展览交流中心决定组团参加2003越南河内国际贸易展览会。

时间:2003年4月8日~12日

地点:越南河内

内容:石油化工产品、无机化学品、有机化学品、农用化学品、精细化工产品、涂料、染料及中间体、医药原料及中间体、日用化学品、化工建材、化工机械、制药机械、橡胶塑料加工机械、化工生产技术等。

收费标准:报名费2 000元/人,展位费(9 m^2)22 000元,人员费10 000元/人(境外8天机票、食宿、城市间交通费等)。

截止日期:2003年1月30日

联系方法:

单位:全国化工国际展览交流中心　　地址:北京市和平街北口樱花园东街5号　100029

电话/传真:010 - 64419605,64416187,64421448　　联系人:王东升