



卟啉类光敏剂在染料敏化太阳能电池中的应用

吴 迪 沈 珍* 薛兆历 游效曾

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京大学-金川公司金属化学联合实验室, 南京 210093)

摘要: 染料敏化太阳能电池结合了染料光敏剂和无机半导体的优势, 具有较宽的光谱响应范围, 制造工艺简单、成本较低, 对环境友好, 应用前景广阔, 因而备受人们的关注。本文以卟啉配合物为主线, 介绍光敏太阳能电池的基本构造和光电原理, 从改善电池性能的角度, 综述了各种卟啉类光敏剂在染料太阳能电池中的应用, 讨论了卟啉配合物及其超分子结构对光电转化率的影响机理。

关键词: 卟啉配合物; 太阳能电池; 光敏剂; 多聚体; C_{60}

中图分类号: O611.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)01-0001-14

Applications of Porphyrin-Based Sensitizer in Dye Sensitized Solar Cell

WU Di SHEN Zhen* XUE Zhao-Li YOU Xiao-Zeng

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, The Joint Laboratory of Metal Chemistry,
Nanjing University and Jinchuan Group Ltd., Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Dye sensitized solar cell (DSSC) have received considerable attention due to its advantages of both photosensitized dyes and inorganic semi-conducting materials, wider light response range, simple manufacturing process, relatively low cost, environment friendly property and extensive perspective in applications. This review focus mainly on porphyrin-metal complexes based sensitizers. The basic construction and the photovoltaic principle of DSSC are introduced. The applications of varies porphyrins in the DSSC are reviewed from the viewpoint of improving the solar cell properties, in particular the influence of porphyrin substituents and their supramolecular structures on the photovoltaic efficiency.

Key words: porphyrin-metal complex; dye sensitized solar cell; sensitizer; polymer; C_{60}

0 引 言

能源危机是人类生存和发展所面临的紧迫问题, 太阳能作为一种取之不尽、分布广泛、方便利用、环境友好的可再生能源, 对其开发利用的呼声越来越高。乐观预计在 2020 年之前, 太阳能发电成本将下降到每度 0.1 美元, 并有望获得广泛应用^[1-4]。太阳能电池, 按照材料的不同, 可以分为硅太阳能

电池、无机半导体太阳能电池和有机太阳能电池。光电转化效率是用于评价太阳能电池性能最重要的参数, 它包括: 单色光电转化效率和光电转化效率。

在单色光实验条件下, 电池的单色光电转化效率 IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) 定义为^[5]:

$$\text{IPCE} = \text{输出电能} / \text{吸收单色光能} = 1.24 J_{sc} / \lambda G \quad (1)$$

收稿日期: 2006-09-08。收修改稿日期: 2006-11-13。

国家自然科学基金(No.20401009 和 20531040), 江苏省自然科学基金(No.BK2004414)和霍英东教育基金会(No.104013)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zshen@nju.edu.cn; Tel: 86-25-83686679

第一作者: 吴 迪, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 卟啉光电功能材料的合成和应用。

其中 J_{sc} 、 λ 和 G 分别为短路电流密度 ($A \cdot cm^{-2}$)、入射光波长 (μm) 及其能量密度 ($W \cdot cm^{-2}$)。IPCE 对衡量和筛选太阳能电池材料意义重大。一方面可表明电池在最大吸收波长处输出电能和吸收光能的比例,这一效率在不同种类电池之间具有可比性。另一方面,IPCE 对 λ 的曲线和太阳光谱越吻合,说明电池对太阳光的利用程度越高。但是,IPCE 不能真实全面地衡量太阳光电转化效率,因为太阳光远不是单色光。

在模拟太阳光 AM1.5 光源条件下测试光电转化效率 η , 具有实用价值。 η 定义为最大输出功率 P_{max} 和入射光能量之比^[9]:

$$\eta = P_{max} / SG = I_{sc} V_{oc} FF / SG \quad (2)$$

其中, I_{sc} 是短路电流 (mA), V_{oc} 是开路电压 (mV), G 和 S 分别是入射光能量密度 ($W \cdot cm^{-2}$) 和材料有效面积 (cm^2)。充满因子 FF (%) 是最大功率 P_{max} 和短路电流 I_{sc} 与开路电压 V_{oc} 乘积之比。

目前市场上, 硅半导体太阳能电池占绝对优势, 其能隙 (1.2 eV) 正好处在太阳能的光谱吸收区内。这类太阳能电池的光电转化效率 (η) 最高, 单晶硅太阳能电池高达 24%^[2]。无机半导体电池, 如新型 CdTe 电池的光电转化效率达到 10%, 市场份额在 1% 左右^[6]。但是, 由于这两类无机材料制备加工要求苛刻, 工艺复杂, 原材料有限, 价格昂贵, 近期发电成本难以降到每度 1 美元以下; 而且材料缺乏柔性, 有些对生物具有毒性, 因而难以制备大面积电池板, 不能大规模供电, 只能在诸如航天等一些不计成本的领域或应急设备中有所应用, 而难以从根本上解决或者缓解能源危机^[3-6]。2000 年以来, 这两类无机太阳能电池在转化效率的提高上进展缓慢^[6]。

有机太阳能电池, 主要是利用有机分子 (在材料化学中广义的包括配合物) 直接或间接将太阳能转变为电能的器件^[9], 是目前全球研究的热点。在改善太阳能电池性能、降低发电成本和减少环境危害等方面, 有机太阳能电池都具有明显优势, 在便携电子设备、城市居民用电等领域将有广阔的应用前景^[6]。有机太阳能电池研究 20 世纪 70 年代刚刚萌芽, 目前还未进入实用阶段, 起步虽然较晚, 但继 1993 年 Grätzel 等以多吡啶钌类染料制成染料敏化纳米晶太阳能电池, 经多年发展, 光电转化效率已达 10%^[7]。中科院等离子物理研究所的戴松元等将这类染料敏化太阳能电池扩大到 500 W 的小型示

范电站, 光电转换效率达到 5% 以上, 正接受耐久性测试^[8,9]。2003 年以铜酞菁和 C_{60} 制成塑料太阳能电池的 η 达到 6%^[10,11]。这鼓舞着人们不断地开发大面积、高光电转化效率和更为实用的太阳能电池^[12-16]。

1 染料敏化太阳能电池

高纯度硅半导体难于制备, 严重的光腐蚀作用也限制了硅太阳能电池的发展, 其他无机半导体 (如 TiO_2 、 SnO_2 等) 虽具有较高的光热稳定性, 但其禁带宽度较大, 相当于紫外光的能量, 捕获可见光的能力很弱。染料敏化太阳能电池 (DSSC) 用跃迁能量和太阳光谱匹配的有机染料敏化半导体, 使体系的光谱响应延伸到可见光区, 是目前太阳能电池研究中的热点。它的构造一般如图 1 所示^[5]。在镀有 TiO_2 薄膜的导电玻璃表面 (负极), 以有机染料敏化后, 依次覆盖有氧化/还原对的电解质薄层和对电极 (正极)。最常用的电解质是 I_3^-/I^- 溶液, 但由于液体电解质存在封装和漏液等问题, 目前也出现了固态和准固态电解质。对电极常用铂, 除了导电作用之外, 铂电极还能反射光线, 增加光吸收, 并在正电极上催化由介质中扩散而来的碘还原, 从而沿箭头方向形成一个电子回路。

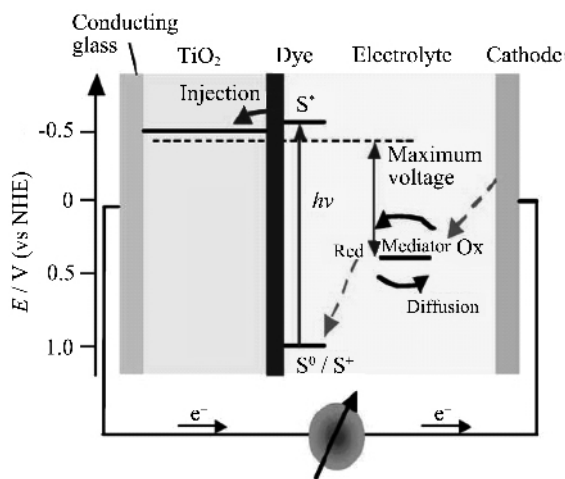


图 1 染料敏化太阳能电池构造示意图^[5]

Fig.1 Scheme of Dye sensitized solar cells

DSSC 的工作原理是: 光敏分子 (S) 吸收了透过导电玻璃和 TiO_2 的光, 从基态 S^0 跃迁到激发态 S^* , 激发态电子注入到 TiO_2 半导体的导带中, 从而产生电荷分离, 导带电子可以瞬间到达导电玻璃, 从而流向外电路, 输出电能^[12-16]。

在染料敏化太阳能电池中, 吸收光子和传导电子两项任务被分开。光的捕获专由有机染料完成,

而无机半导体除了负载敏化剂以外,主要负责收集和传输电子。无机半导体优良的导电性,改善了有机物普遍存在的电子传输问题,提高了电池的性能。

染料敏化太阳能电池的研究从开始的染料敏化平板太阳能电池逐渐发展成染料敏化纳米晶太阳能电池,用纳米晶 TiO_2 、 SnO_2 或 ZnO 等代替平板的导电玻璃,扩大了半导体膜的表面积,从而提高了染料的吸附量和光电转化效率。

染料敏化纳米晶太阳能电池以其廉价易得的原材料、简单易行的制作工艺和稳定的性能,成为人们研究的焦点。半导体材料纳米 TiO_2 来源丰富、制备方便、价格低廉、稳定性强、对环境友好。电池制作的工艺,如大面积丝网印染技术或浸泡法,都是较为简单和成熟的工艺。在高温、入射光角度不理想、多云、光线较弱或非直射光等不利条件下,染料敏化纳米晶太阳能电池仍具有良好的性能。加上有机染料分子设计的高度灵活性和纳米半导体技术的不断创新,染料敏化纳米晶太阳能电池在提高太阳能电池性能和实用化方面,是目前最具潜力的一类。

2 有机光敏染料

2.1 光敏染料的特点

DSSC 研究中一个关键问题是光敏剂。利用染料作为光敏剂,主要优点有:(1) 有机染料吸收谱带比无机材料范围宽,这使得硅基太阳能电池无法利用的 500 nm 以上的太阳能,特别是主要分布在这一范围的散射光能量可被 DSSC 充分吸收利用。(2) 作为光敏剂,染料不仅能大幅提高对光能的捕获,而且其量子产率通常可高达 0.98,甚至 1,几乎所有捕获的光子都能形成有效的电荷分离。(3) 激发态染料分子能十分迅速的从电解质中获得电子还原成基态分子,有效降低激发态的淬灭,有助于提高电池的光电转化效率^[17,18]。

作为实用的 DSSC 染料的化合物,应当满足以下几个条件^[12-16]:(1) 染料电子吸收光谱尽量覆盖整个太阳光谱;(2) 染料的光量子产率高;(3) 激发态寿命长;(4) 能与半导体以化学键形式吸附,降低电子转移过程的能量损失,而未吸附分子要容易洗脱;(5) 染料的 LUMO 能级与半导体导带匹配,有利于染料的激发态电子向半导体转移;(6) 染料的 HOMO 能级与电解质氧化还原电对的电位匹配,有

利于电子从电解质转移到染料的氧化态,保证染料分子的再生;(7) 光、热稳定性强,能进行 10^8 次以上的氧化-还原过程,能经历多年的日晒风吹雨淋等自然环境的考验,保持电池性能的稳定。

2.2 常用光敏染料

目前研究最多的,在 DSSC 中第 1 个达到 10% 以上光电转化效率的,也是保持着目前 DSSC 最高 η 值纪录的,是以 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ ($L=4,4'$ -二羧基-2,2'-联吡啶)(简称 N3,图 2)为代表的多吡啶钌类染料^[7],多吡啶钌类染料有很宽的 MLCT 电荷转移峰,在可见光区吸收较好。带有羧基的多吡啶钌类染料,是目前研究最广泛的一类 DSSC 染料候选化合物。但是,即使这类染料中吸光能力最强的“黑染料”(图 2),在较长的波段上,仍然没能将日光完全吸收^[19]。

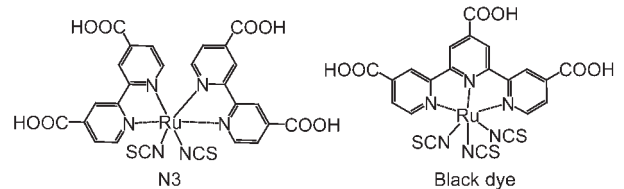


图 2 多吡啶钌类配合物的结构^[19]

Fig.2 Molecular structures of polypyridine ruthenium complex

除了染料吸收光谱的问题之外,由于以稀贵金属钌为原料,随着太阳能电池市场的扩大和 DSSC 的大规模生产,多吡啶钌染料有可能成为降低 DSSC 发电成本的瓶颈,有违其获取廉价能源的初衷^[20]。另外,二氧化钛易使多吡啶钌染料光解,从而导致其稳定性不好。

目前几乎所有的 DSSC 光电转化效率都是在以液体为电解质的条件下测得的,如果不用固体电解质来代替液体电解质,DSSC 将很难广泛应用。因此,人们研究了多种电解质,包括凝胶^[21]、聚合物^[22]和 p 型半导体。Bach^[23]等提出以无定形固体有机材料 2,2',7,7'-四 (N,N -二-对甲氧基苯胺)-9,9'-螺二芴(spiro-MeOTAD)(如图 3)作为电解质,它能够和液体电解质一样有效的传输空穴,完成电子的循环过程,使染料分子还原,是目前研究较多的一类固体 DSSC 电解质材料。可是,N3 染料在 spiro-MeOTAD 固体电池中的光电转化率并不理想(4%),远比不上它在液体电池中的 10%,这可能是由于亲水的染料分子和憎水的固体电解质无法紧密接触的原因^[24,25]。

反思生物光合作用,通常是叶绿素、叶黄素、类

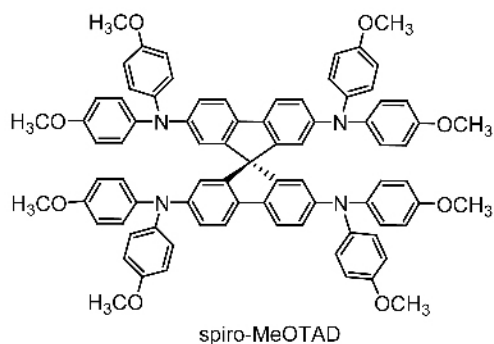
图 3 固体电解质 spiro-MeOTAD 的结构^[23]

Fig.3 Molecular structure of solid electrolyte spiro-MeOTAD

胡萝卜素等多种染料共同承担收集日光的任务,若要进一步提高 DSSC 对日光的吸收率,光敏剂很可能由多种染料混合组成。因此,人们仍不懈的寻找各种可以胜任的染料。

纯有机类染料种类丰富,主要包括吲哚类、香豆素类、胡萝卜素类、酞菁类、卟啉类等。纯有机材料节约稀贵金属,环境友好,成本较低,吸光系数高,便于进行结构设计。但纯有机物的光和热稳定性还有待提高。

用纯有机染料敏化的 DSSC 光电转化效率,目前还无法与多吡啶钌类 DSSC 相媲美。吲哚类染料(如图 4)电池光电转化率最高达到 5.1%,只比相同测试条件下的 N3 染料电池($\eta=5.8\%$)略逊一筹^[26];基于电子给体-受体作用的思路所设计的 NKX-2569 染料(如图 4) η 值达到 6.8%^[27];而香豆素类染料已获得了 7.7%的 η 值^[8],为纯有机物作为染料的研究带

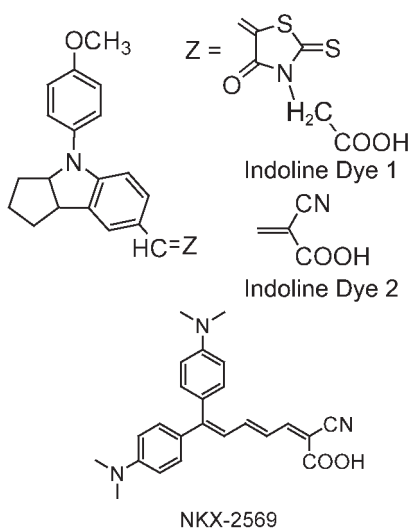
图 4 纯有机染料的结构^[26,27]

Fig.4 Molecular structure of organic dyes

来了希望。

3 卟啉型染料分子

卟啉是由 4 个吡咯环通过亚甲基相连形成的具有 18 电子体系的共轭大环化合物,如图 5。其分子配位性能突出,周期表上几乎所有的金属原子都能和中心的氮原子配位形成金属卟啉配合物。在卟啉分子周围,有两类取代位置,分别为间位(meso)和 β 位,可以通过化学方法引入不同的取代基。卟啉化合物具有良好的光、热和化学稳定性,在可见光区有很强的特征电子吸收光谱。近年来,利用卟啉及其配合物独特的电子结构和光电性能,设计合成光电功能材料和器件已成为国际上十分活跃的研究领域。

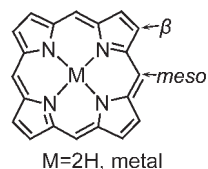


图 5 金属卟啉的结构

Fig.5 Molecular structure of porphyrin and metal porphyrin

在获取能源方面,大自然选择了卟啉配合物。光合作用中,卟啉衍生物叶绿素是光能转换的反应中心。能够将太阳能转化成化学能,关键是叶绿素分子受光激发产生的电荷分离态寿命可长达 1 s,这是电荷有效输出的重要前提。实验表明,太阳能电池中,不论电子注入 TiO_2 的效率还是速度,卟啉的表现都不逊于多吡啶钌类化合物^[28,29]。导带电子和卟啉激发态的复合速率约几个微秒,这段时间足够电解质中的电子回传到卟啉基态上,完成染料的还原^[30]。这些结果表明,卟啉有望成为良好的太阳能电池光敏染料。

3.1 卟啉单分子作为 DSSC 的吸光染料

卟啉化合物无论是单分子还是聚合物,在各种染料太阳能电池中都有应用,特别是用卟啉作为光敏剂的敏化纳米晶太阳能电池性能突出。目前,研究最多的间位-四(对羧基苯基)卟啉(TCPP)及其金属配合物(M-TCPP)(图 6),分子激发态寿命较长(>1 ns),HOMO 和 LUMO 能级高低合适,是较为理想的 DSSC 染料候选化合物。Grätzel 和 Fox 等都报道了 Zn-TCPP 敏化纳米 TiO_2 光电池 IPCE(B 带)=42%^[31],但没有报道 η 值;Boschloo 和 Goossens 报道了它的光电转化效率 η 为 1.1%,(IPCE(B 带)=40%)^[32]。间位-

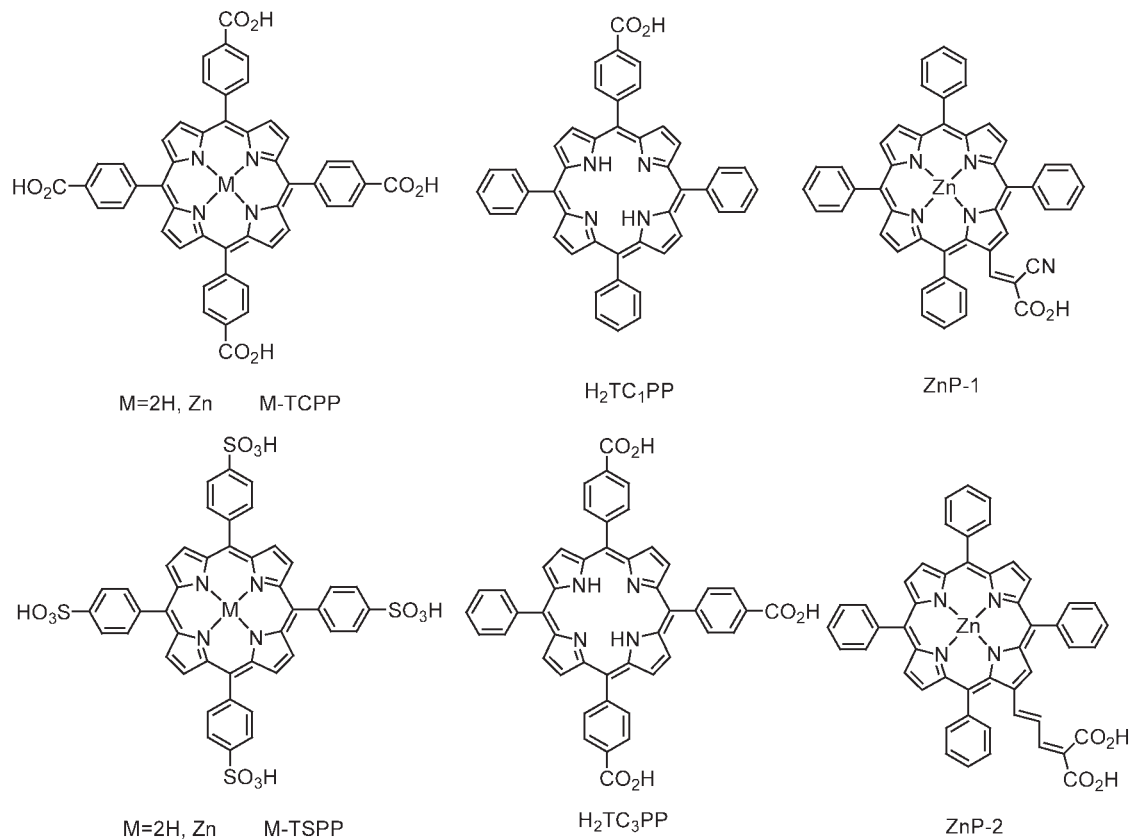


图 6 卟啉及其配合物的结构

Fig.6 Molecular structure of porphyrins and their metal complexes

四对苯磺酸基卟啉锌(Zn-TSPP)染料敏化纳米晶TiO₂ 电池的 IPCE 高达 99.4%,大幅超过多吡啶钌类 DSSC^[33]。不含金属的原卟啉 H₂TCPP 作为光敏剂,也同样出众。其混合去氧胆酸(DCA)作为染料敏化纳米晶 TiO₂, 在 AM1.5 标准光源照射下, 电池 IPCE=55%, η =3.5%^[34]。

虽然在液体电解质的 DSSC 中, 卟啉类染料电池光电转化效率还比不上多吡啶钌类,但是在固体电池中,卟啉则显示出了特长。通过修饰周边基团,卟啉分子能同时与纳米 TiO₂ 和固体电解质紧密结合,电子传输更加顺利,可以获得性能更为优良的固体光电池。Grätzel 最近研究了 ZnP-1 和 ZnP-2(如图 6),他们的 HOMO 比 N3 更负一些,这使得它们比多吡啶钌类染料的激发态更加容易还原。在固体 DSSC 中,ZnP-1 和 ZnP-2 的光电转化效率 η 分别是 2.5% 和 3%,ZnP-2 的 IPCE 达到 65%(B 带),大大超过多吡啶钌类的固体染料电池(IPCE=40%)。固体 DSSC 的光电转化效率通常只有液体的一半,卟啉在固体光电池中优异的表现,启发人们进一步修饰卟啉,以优化固体卟啉敏化纳米晶太阳能电

池^[35,36]。

卟啉类染料在液接光电池中的表现也已接近多吡啶钌类染料。ZnP-2 的液接 DSSC 在 B 带的 IPCE 是 90%,比多吡啶钌(85%)还要高。ZnP-1 的 IPCE(B 带)=85%, η =5.6%,是目前光电转化效率最高的卟啉类光电池^[37]。此外,卟啉的光、热和化学性质稳定,摩尔吸光率比多吡啶钌类化合物高,可以不含有害或稀贵金属,在合成技术和产率等方面,近年也有长足进步。因此,在人造太阳能电池中利用卟啉作为光敏剂,一直有着巨大的吸引力。

3.2 卟啉衍生物的修饰

为了优化卟啉类染料分子,以期获得性能更好的光电池,人们从多个角度设计研究了卟啉染料。

3.2.1 卟啉衍生物吸附基团的选择

设计 DSSC 染料分子,首先考虑的是染料吸附到半导体表面的基团,这不仅使染料分子固定在半导体表面,而且是染料激发态电子转移到半导体导带的通道。常见的吸附基团有羧基、磺酸基、磷酸基、水杨酸基、乙酰基等。研究表明,不论基团连在卟啉外围的间位,还是 β 位,羧基都要比其他基团

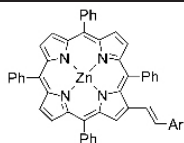
更能胜任电子传输的任务。在表 1 中,连有羧基的 ZnP-4 比带有磺酸基或磷酸基的 ZnP-10 和 ZnP-11 染料电池的短路电流和短路电压都要高很多,光电转化效率更是高出 ZnP-11 染料电池 4 倍多。同样,羧基在间位的 H₂TCPP 电池 IPCE(40%)比 4 个间位

都是磺酸基取代的 H₂TSPP(10%)高 4 倍,比没有取代基团的四苯基卟啉 TPP(2%)更是高出 20 倍,而三者的 η 值则相应的为 0.36%,0.04%和 0.006%^[39]。可见,羧基能大幅提高 DSSC 的光电转化效率,是染料分子设计中的优选吸附基团。

表 1 染料分子吸附基团:羧基、磺酸基、磷酸基

Table 1 Binding groups of dye molecules: carboxylic, sulphonic and phosphonic acid groups

Dye	Ar	$I_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ ^[20]	U_{oc} / mV ^[20]	$\eta / \%$ ^[38]
ZnP-4	CO ₂ H	5.2(5)	597	4.11
ZnP-10	SO ₃ H	0.27(3)	364	—
ZnP-11	PO ₃ ²⁻ bis-TBA	0.21(2)	410	0.89



3.2.2 连接基团的数量

在卟啉周围取代羧基的数量,能决定卟啉结合在 TiO₂ 表面的形态。例如,羧基对位取代了间位-苯基,含 1 个羧基或 2 个羧基的卟啉“站”在 TiO₂ 上,含 3 个或 4 个羧基的卟啉则只能“躺”在 TiO₂ 上。在 Ma 等的实验中,同样测试条件下,含有 4 个羧基的 H₂TCPP 比只有 1 个羧基的 H₂TC₁PP 的 IPCE 值高出 4%,达到 42%,而二者的光电转化效率 η 则分别为 1.6%和 0.92%^[40]。这可能是“躺”着的卟啉有更多的羧基来帮助转移激发态电子的原因。

3.2.3 羧基与卟啉之间的联接方式

卟啉染料和吸附基团之间的距离长短对太阳能电池性能的影响不大,但是否共轭却至关重要。早在 1993 年,Grätzel 就提出,对于叶绿素分子,羧酸即使不跟卟啉大环共轭,也不影响电子向 TiO₂ 的转移,因而不影响光电转化效率^[41]。但是 2004 年 Campbell 等更为细致和系统的研究并不支持上述结论^[20]。在卟啉和羧基之间的共轭双键长度,或者是否含有苯环,对电池总体的性能影响不大,例如在同样测试条件下,ZnP-12,ZnP-4 和 ZnP15~18 染料 DSSC 的短路电流差不多(如图 7)。但是一旦共轭链被打断,电子传输的通道将被隔断,电子即使能被光激发到激发态 LUMO 上,也无法传导出来,从而导致光电转化效率大大降低。在图 7 中,短路电流最低的 2 个体系是羧基与卟啉之间不共轭连接的 ZnP-13 和 ZnP-14。Wrobel^[42]等通过光声实验证明,在烷基或烷氧基取代的卟啉中,大部分激发态电子都以非辐射跃迁的方式损失,不共轭的长链不但不能帮助电荷分离,对光电转化没有起任何促进作用,还消耗掉大多数卟啉吸收的光能,以热弛豫的形式浪费。可见,吸附基团与卟啉共轭相连可以

提高光电转化效率。

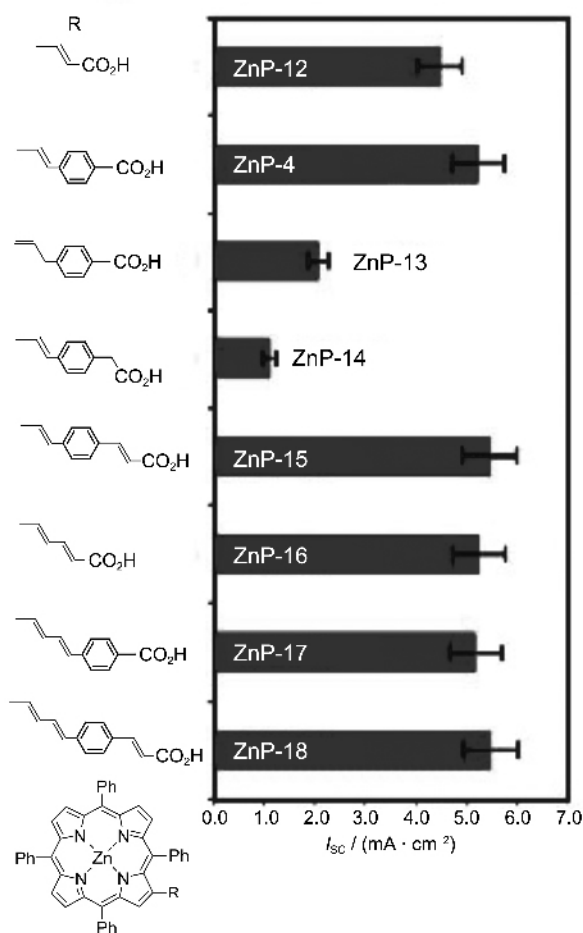


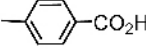
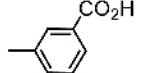
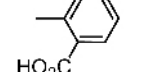
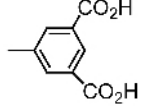
图 7 共轭连接作用对光电池短路电流的影响^[20]

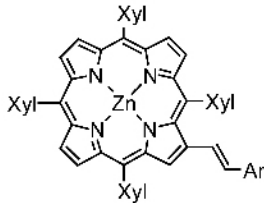
Fig.7 Influence of linker conjugation on I_{sc}

3.2.4 吸附基团的位置(邻,间,对位)

羧基在 meso-苯环上的取代位置直接影响到染料分子连接在 TiO₂ 表面的角度和密度,因而对光电池性能影响很大。从表 2^[20]中可以看出,羧基在苯环对位的 ZnP-3 染料光电池性能最好,而羧基位于苯

表 2 ZnP-3 中羧基的位置:邻位,间位,对位-羧基^[20]Table 2 *o*, *m*, *p*-Acids of ZnP-3

Dye	Ar	$I_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	U_{oc} / mV
ZnP-3		0.87(9)	422
<i>m</i> -ZnP-3		0.67(7)	436
<i>o</i> -ZnP-3		0.009 2(9)	209
<i>m, m</i> -ZnP-3		0.73(7)	448



环的间位或邻位,将大大降低电池的开路电压和短路电流;在间位增加 1 个羧基的 *m, m*-ZnP-3 并不能有效提高光电池的性能。由于羧基在苯环对位的取代方式对于整个分子在表面吸附时的位阻最小,吸附密度最大,因此吸光能力提高;另外,从电子云密度分布的角度上,对位取代羧基也最有利于电子传输,因而对位是吸附基团最适合的取代位置。

3.2.5 羧基在卟啉的 β 位和间位取代

卟啉的 β 位和间位 C 原子上的电子密度差别很大,羧基共轭链连接在卟啉的 β 位还是间位,关乎电子传输的能垒,对 DSSC 性能有很大影响。由于合成上的便利,研究较多的是卟啉间位取代的对羧基苯基卟啉,如 Zn-TCPP 等,但研究表明,将羧基连接在 β 位上,能有效的提高卟啉 DSSC 的性能,ZnP-3 染料光电池的最大电流和最大电压比 Zn-TCPP 分别高约 10 倍和 2 倍,比间位羧酸取代的卟啉中表现最好的 ZnT₃CPP 的光电池还分别高 105% 和 25%^[20]。

此外,卟啉环周围基团的性质,对 DSSC 的性能也有影响。例如,将卟啉 ZnP-4 的间位-四苯基换成间位-四(3,5-二甲基)苯基的 ZnP-3, η 从 4.11% 提高到了 4.8%^[37],说明即使在液体电池中,染料分子憎水性对光电转化效率也有所影响。卟啉中心金属离子的有无和种类对 η 也有很大影响,例如仅仅是将 ZnP-3 中的 Zn 换成 Cu 的 DSSC 光电转化效率就下降到了 0.45%^[20]。就目前而言,金属锌是卟啉类染料最好的配位离子。

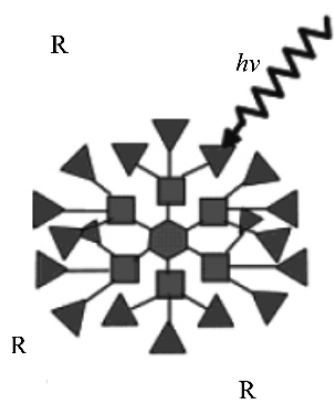
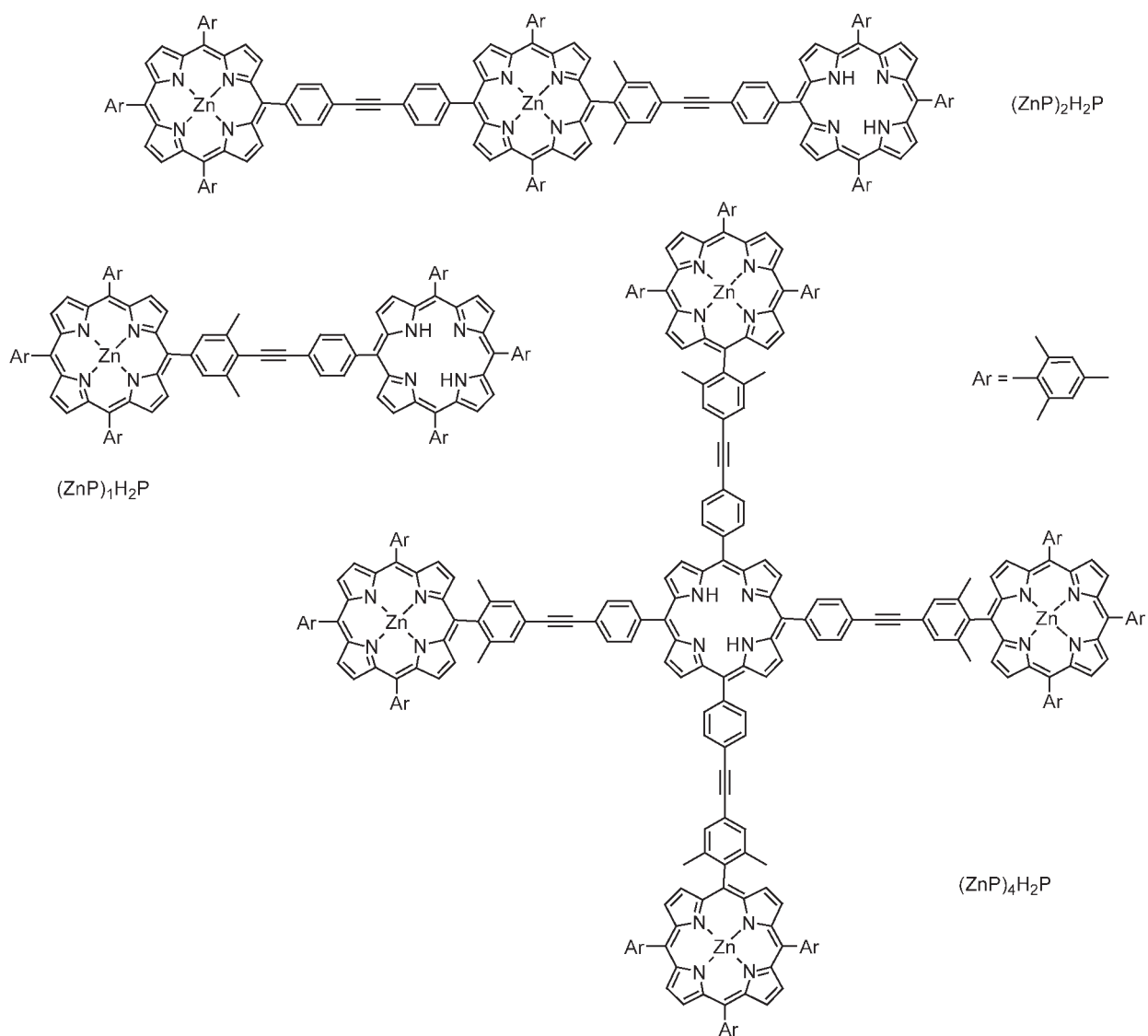
综上所述,精心设计卟啉染料分子,可以提高

DSSC 的光电转化效率。将羧基通过共轭链连接在卟啉的 β 位上,这样的卟啉单体作为敏化剂的 DSSC 容易获得较高的光电转化效率,如 ZnP-1 制成的电池 IPCE=85%, $\eta=5.6\%$ ^[37],是目前光电转化效率最高的卟啉类光电池。但是,卟啉单体吸收光谱多在 450 nm 以下,不能有效的吸收和利用地球表面 500~700 nm 的光能,这是卟啉类 DSSC 光电转化效率至今不如多吡啶钉类 DSSC 的主要原因。另外,卟啉分子优良的平面性导致分子容易聚集,不仅不利于分散在 TiO₂ 表面上,还容易导致激发态淬灭,从而影响了光电池的性能。为改善卟啉单体作为染料的 DSSC 性能,就要克服以上两大缺点,一是设计吸收光谱红移的卟啉分子^[43-45],二是设法破坏分子的平面性,以克服分子的聚集。

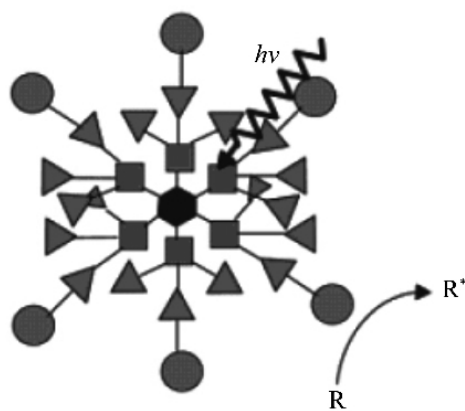
3.3 卟啉多聚体

卟啉多聚体由单个卟啉分子通过化学键相连,它不仅克服了卟啉由于高度平面性带来的聚集问题,还能有效的使吸收光谱红移,充分利用地球表面大部分可见光(450~700 nm),而且增加电荷分离态中正负电荷的距离,延长激发态寿命。受一些生物体,例如紫细菌等光合作用的启发,人们对卟啉多聚体的合成及其在光电转化方面的应用进行了不少的研究^[46]。

Lindsey^[47,48]和 Gossauer^[49]等小组都合成了许多以共价键相连的多聚卟啉光吸收天线,如图 8。这种以共价键逐个搭建起来的大分子结构,在 300~700 nm 波段有良好的吸收,且由于正负电荷之间距离较远,激发态寿命相当长,是很好的光吸收天线。但



b. Scheme of dendrimer with a red-shifted core that acts as an energy trap but to which access is sterically blocked^[17]



c. Scheme of dendrimer with a red-shifted peripheral that allows photosensitization of a reactant R^[17]

图 8 树状多聚卟啉

Fig.8 Dendritic Architectures

是由于在合成和提纯上难度很高,这类化合物缺乏实际应用价值。用同样的卟啉分子,通过产率较高的反应,一圈一圈合成到中心卟啉的外围,不断扩大发色团,合成树状的大分子光天线,在实验上有可行性。Frechet 在这方面有详细综述^[50],Aida^[51,52]等在这方面也很有研究。在树状多聚卟啉中,由位处周边的蓝(指吸收光谱波长较短,以下同理)卟啉分子,吸收能量后,以径向的方式,有效地传递到中心的红卟啉分子上,实现正负电荷的分离(图 8b)。但是在实际应用时,这条思路遇到一个难以解决的问题:能量由外向内逐渐汇聚,然而由中心卟啉分子最终捕获的能量实际上是无用的,因为位阻很大,它无法靠近其他反应点,不能将激发态电子传输出去,因此这部分能量只能淬灭,以热量的形式放出,而无法转化为电能。以纯多聚卟啉作为染料的光电池效率极低,至今没有报道。合成如图 8c 所示的树状多聚卟啉能够解决上述问题,能量由位处大分子中心的卟啉分子吸收,由内向外传递,最终传导到发色团的外围,而后传递到其他分子或电极上,形成电能,但是这样“内蓝外红”的多聚卟啉至今没能成功合成。在太阳能电池光敏剂领域,如果不能找到新的思路,多聚卟啉将逐渐失去竞争力。

4 金属卟啉超分子

4.1 卟啉-其他分子

卟啉和其他分子协同作为光敏剂,有两种主要方式。一是用其他有机小分子修饰卟啉,改变光谱性质,敏化纳米晶制成太阳能电池;另一种是把卟啉和聚合物简单混合,或作为聚合物链的侧基,制成染料 p-n 异质结型太阳能电池。

为了结合多吡啶钌在光电转化率方面的优势和卟啉丰富的光化学、光物理性质和稳定性等优势,Toma 等合成了包含多吡啶钌和卟啉两种单体的化合物。顺-Ru₂phenZnTPyP(如图 9)就是一例,该光电池在 450 nm 入射光下的 IPCE 为 21%^[53,54]。

台湾的 Liu 等在微波条件下将卟啉和酞菁快速合成化合物 Por-Pc,敏化纳米 SnO₂,制成 ITO/SnO₂/Por-Pc 电池,在 1.2 mW·cm⁻² 白光照射下,得到了较大的短路电流(691.3 μA·cm⁻²),但没有报道 η 值^[55]。

日本研究者将卟啉 MgTPP 与导电高聚物多聚噻吩(PTh)(如图 10)直接混合成膜,制成的固体 p-n 结电池 Al/PTh + MgTPP/Au,光电转化率 η 达到 0.66%,比没有混合 PTh 的卟啉电池 Al/MgTPP/Au

电池效率(0.23%)高了近 3 倍^[56,57]。

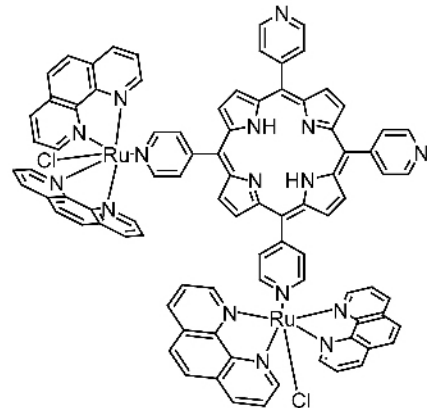


图 9 顺-Ru₂phenZnTPyP^[53,54]

Fig.9 Molecular structure of *cis*-Ru₂phenZnTPyP

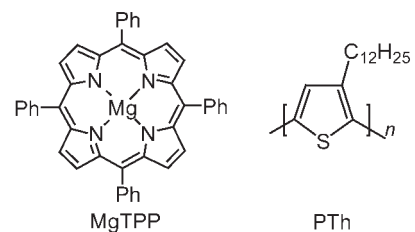


图 10 卟啉 MgTPP 和多聚噻吩 PTh^[56,57]

Fig.10 Molecular structure of MgTPP and PTh

中国科学院化学研究所朱道本小组,将卟啉和 C₆₀ 通过共价键挂在聚合物上形成共聚物(如图 11)薄膜电池,可以产生稳定的光电流^[58]。虽然这类光电池的效率还不很理想,但由于它便于结合在柔软的基质表面,也是值得关注的研究方向^[59-63]。

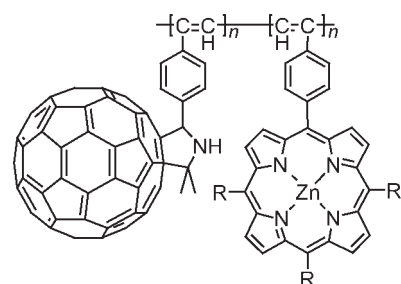


图 11 卟啉和 C₆₀ 的共聚物^[58]

Fig.11 Molecular structure of the copolymer of porphyrin and C₆₀ with polyacetylenes

4.2 卟啉-C₆₀、卟啉-纳米碳管

充分利用 C₆₀ 分子或碳纳米管特殊的几何形状和导电性,连接卟啉与 C₆₀ 或碳纳米管,对于提高 DSSC 的光电转化效率有显著作用,这是因为^[64]:(1)卟啉在可见光区域内吸光度高,是很好的光天线;(2) C₆₀ 或碳纳米管导电性能好;(3)卟啉和 C₆₀ 或碳纳米管之间有 π-π 相互作用,激发态电子可通过

C_{60} 或碳纳米管传输^[65]; (4) 容易形成电荷分离态, 寿命长^[66]。

卟啉- C_{60} 化合物主要有两种类型, 一种是以共价键相连的二联体或多联体, 但这类染料不仅制备复杂, 而且电池的光电转化率也不理想, η 仅有约

0.01% 左右^[67-70]。另一种是通过弱的范德华力自组装成超分子的形式。例如用卟啉分子 H_2P 和 C_{60} 直接混合, 自组装构筑光电池, $ITO/SnO_2/(H_2P-ref + C_{60})_m/NaI + I_2/Pt$ 的光电转化效率 η 可达 0.035% (IPCE=17%)^[71], 而用多聚卟啉 D_4P_4 (如图 12) 代替 H_2P , $ITO/$

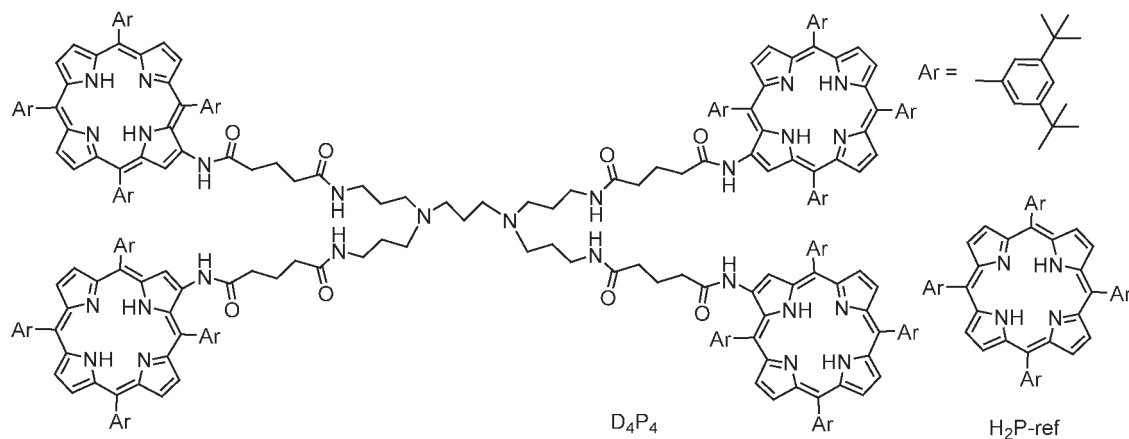


图 12 多聚卟啉 D_4P_4 和参比染料 H_2P-ref 的结构式^[72]

Fig.12 Porphyrin dendrimers D_4P_4 and the reference compound H_2P-ref

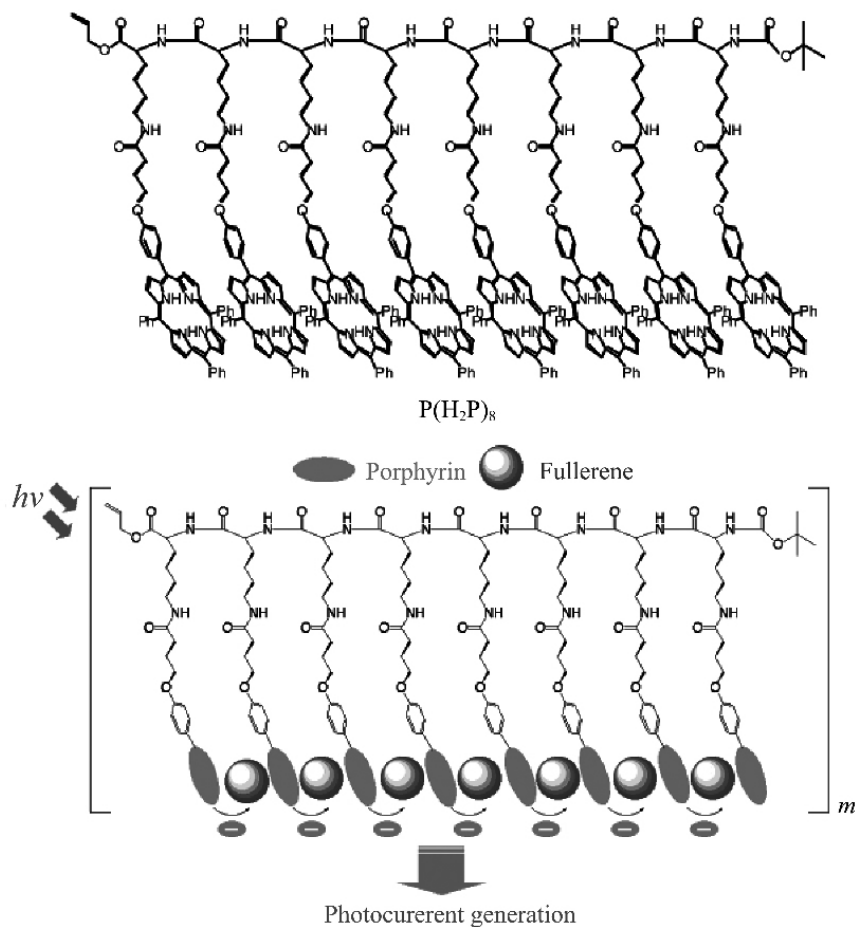


图 13 $P(H_2P)_n-C_{60}$ 夹心结构^[73]

Fig.13 Illustration of supramolecular assembly between porphyrin-peptide oligomers $P(H_2P)_n$ and fullerenes C_{60}

$\text{SnO}_2/(\text{D}_4\text{P}_4+\text{C}_{60})_m/\text{NaI}+\text{I}_2/\text{Pt}$ 的 η 可提高 10 倍, 达到 0.32%^[72]。多聚卟啉借助 C_{60} , 克服了在导电性方面的劣势, 体现出多聚卟啉在吸光度方面的优势。但是, 树状卟啉 D_4P_4 形状僵硬, 难以和 C_{60} 充分的紧密结合, 因而阻碍了激发态电子的传输, 这是多聚卟啉- C_{60} 光电池难以有良好的光电转化性能的原因。

用多聚缩氨酸作为骨架串联卟啉分子 $\text{P}(\text{H}_2\text{P})_n$, 以自组装的方法形成卟啉- C_{60} 夹心结构 $(\text{P}(\text{H}_2\text{P})_n + \text{C}_{60})_m$ (如图 13), 在 700~800 nm 波段的宽吸收峰表明

电子通过 $\pi-\pi$ 键在卟啉- C_{60} 之间转移。OTE/ $\text{SnO}_2/(\text{P}(\text{H}_2\text{P})_8 + \text{C}_{60})_m$ 光电池 IPCE 为 42%, 光电转化效率达到 1.3%^[73]。

单壁纳米碳管(SWNT)也具有同样优秀的电子传输性能。将带有负电荷的卟啉附着在 SWNT 表面, 通过静电力结合卟啉分子 ZnP^{8-} , 形成光电池 ITO/SWNT/pyrene⁺/ ZnP^{8-} (如图 14), 电池的 IPCE=8.5%, 没有 η 值的报道^[74]。

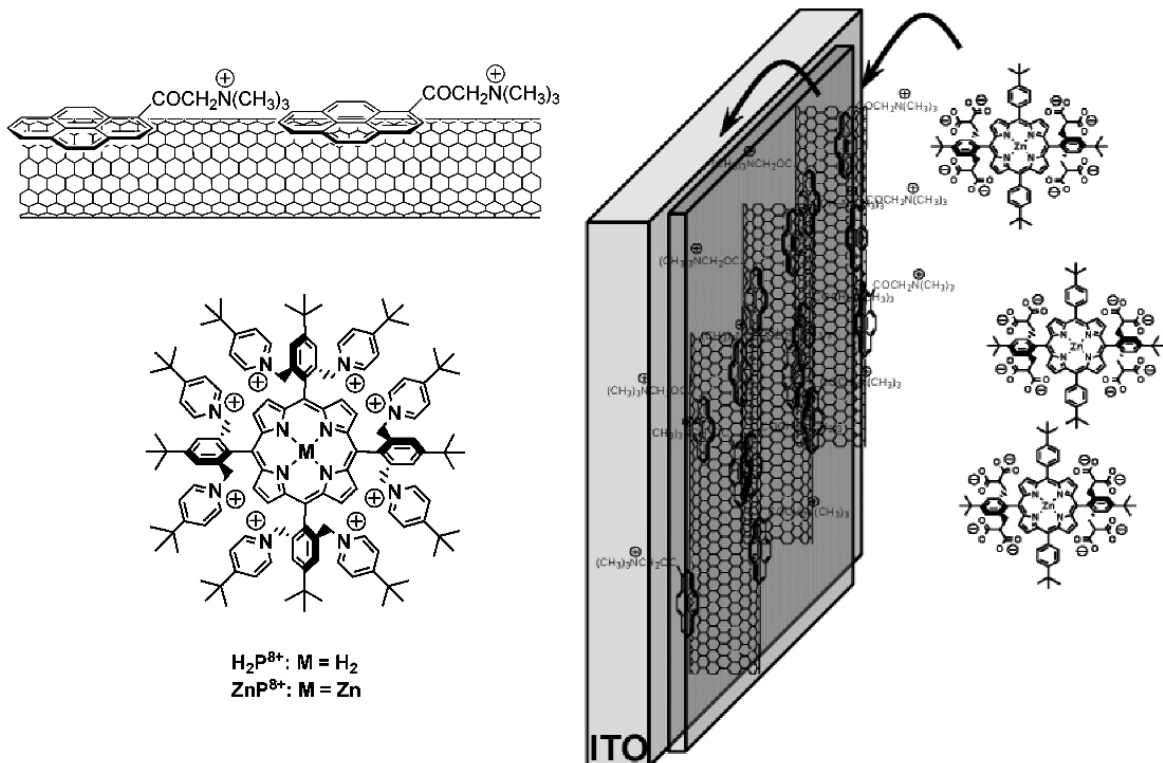


图 14 卟啉修饰的单壁纳米碳管(SWNT)(左上), ZnP^{8-} 分子(左下)和 ITO/SWNT/pyrene⁺/ ZnP^{8-} 电池示意图(右)^[74]

Fig.14 Schematic illustration of ITO electrodes covered with a single SWNT/pyrene⁺/ ZnP^{8-} stack

4.3 卟啉-金属纳米粒子簇

硫醇可以通过自组装结合在金板表面。以长链烷基连接硫醇和卟啉, 可以使卟啉分子整齐的排列在金电极表面上, 但是这样的光电池性能不佳。为了提高卟啉染料的密度, 提高光电池性能, 用三维的纳米金微粒替代二维的金板。

四级结构的光电池 OTE/ $\text{SnO}_2/(\text{H}_2\text{PC}_{15}\text{MPC}+\text{C}_{60})_m$ 可以通过 3 个步骤自组装而成, 如图 15 所示。第一步, 卟啉以烷硫醇连接 Au, 包覆在纳米级的金粒子表面, 形成单分子膜二级结构($\text{H}_2\text{PC}_{15}\text{MPC}$); 第二步, 将溶有 C_{60} 的甲苯溶液快速倒入 $\text{H}_2\text{PC}_{15}\text{MPC}$, C_{60} 嵌进卟啉之间的楔形空隙, 获得三级结构($\text{H}_2\text{PC}_{15}\text{MPC}$

+ C_{60}); 第三步, 在乙腈/甲苯(3:1)的混合溶剂中, 卟啉- C_{60} 超分子进一步自组装成四级结构($\text{H}_2\text{PC}_{15}\text{MPC} + \text{C}_{60})_m$, 沉积在 SnO_2 表面, 制成具有四级结构 OTE/ $\text{SnO}_2/(\text{H}_2\text{PC}_{15}\text{MPC}+\text{C}_{60})_m$ 的光电池。它的光电转化效率为 1.5%, 比相同条件所测得的没有四级结构的参比电池 OTE/ $\text{SnO}_2/(\text{H}_2\text{P-ref} + \text{C}_{60})_m$ ($\eta=0.035\%$) 高了 45 倍^[75], 说明卟啉和富勒烯之间的三维结构起了作用。

这类光电池的染料不是以单层的方式覆盖在电极表面, 而是很多层染料堆积, 所以对光的吸收率很高, 但是由于激发态电子在向电极传输的过程中遇到了金纳米粒子, 大多数被淬灭, 造成很大的能量耗费。这可能是这类电池光电转化效率难以进

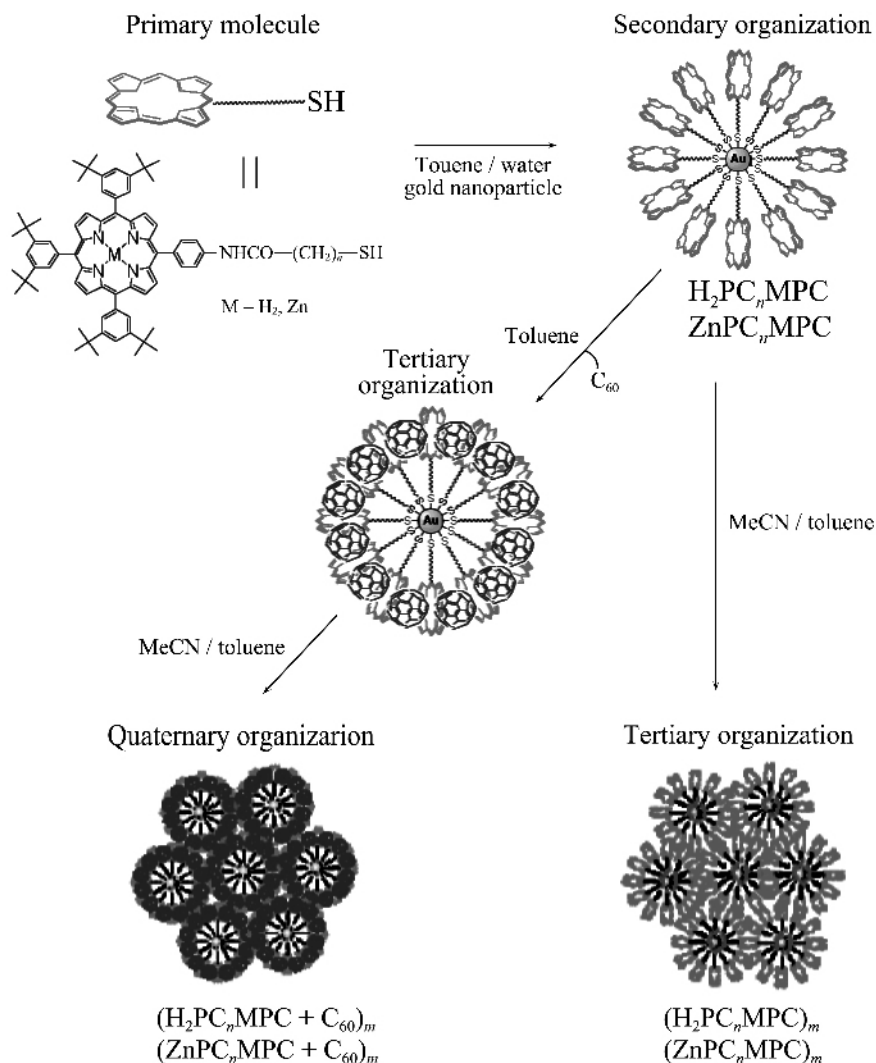


图 15 卟啉- C_{60} -纳米 Au 四级结构 $OTE/SnO_2/(H_2PC_{15}MPC+C_{60})_m$ 光电池^[75]
 Fig.15 Illustration of forth order organization of $OTE/SnO_2/(H_2PC_{15}MPC+C_{60})_m$ solar cell

一步提高的原因。

5 结 论

卟啉在有机太阳能电池,特别是染料敏化太阳能电池中有着广阔的应用前景。人们研究了各种卟啉染料,包括卟啉及其配合物分子、多聚体及其与其他化合物组成的超分子作为光敏剂的太阳能电池的光电转化效率。目前,以卟啉配合物作为染料,对于 DSSC 是最好的方式。以卟啉分子为染料的光电效率普遍比其他光电池好,ZnP-1 染料敏化纳米 TiO_2 光电池的 $\eta=5.6\%$,是目前光电转化效率最高的卟啉类光敏剂。要想进一步提高卟啉分子的光敏性能,一是设计吸收光谱红移的卟啉分子,力图充分利用 500~700 nm 的光能,二是设法破坏分子

的平面性,使分子扭曲,以克服分子的聚集。卟啉多聚物的研究正是为了克服分子聚集问题和使吸收光谱红移而出现的,但除了合成和提纯的困难外,在提高光电效率方面,也没有明显的优势。用其他小分子来修饰卟啉光敏剂制成的 DSSC,或用卟啉分子来修饰高分子长链,制成的聚合物太阳能电池,光电转化效率都还没有超过 1%。充分利用 C_{60} 分子或碳纳米管特殊的几何形状和高导电性,来改善卟啉分子电阻较高的问题,通过强的共价键或弱的范德华力,将卟啉与 C_{60} 或碳纳米管相连,让激发态电子通过 C_{60} 或碳纳米管传输,对于提高 DSSC 的光电转化效率有显著作用,这可能是卟啉太阳能电池可以进一步改进的方向。

参考文献:

- [1] Kerr R A, Service R F. *Science*, **2005**,**309**:101
- [2] Grätzel M. *Nature*, **2001**,**414**:338~344
- [3] Green M A. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **2005**,**13**:447~455
- [4] ZHANG Zheng-Hua(张正华), LI Ling-Lan(李陵岚), YE Chu-Ping(叶楚平), et al. *Organic Solar Cell and Plastic Solar Cell* (有机太阳能电池与塑料太阳能电池). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**.
- [5] Rostalski J, Meissner D. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cel.*, **2000**, **61**:87~95
- [6] Goetzberger A, Hebling C, Schock H W. *Mater. Sci. Engineering R*, **2003**,**40**:1~46
- [7] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:6382~6390
- [8] DAI Song-Yuan(戴松元), KONG Fan-Tai(孔凡太), HU Lin-Hua(胡林华), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2005**, **54**:1919~1926
- [9] SHI Cheng-Wu(史成武), DAI Song-Yuan(戴松元), WANG Kong-Jia(王孔嘉). *Huaxue Tongbao (Chemistry Online)*, **2005**,**68**:W001,1~7
- [10] Xue J, Uchida S, Rand B P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**85**: 5757~5759
- [11] Uchida S, Xue J, Rand B P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**: 4218~4220
- [12] Grätzel M. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**:8~13
- [13] Grätzel M. *J. Photochem. Photobio. C*, **2003**,**4**:145~153
- [14] Nunzi J M. *C. R. Physique*, **2002**,**3**:523~542
- [15] Grätzel M. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2004**,**164**:3~14
- [16] Grätzel M. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:6841~6851
- [17] Balaban T S. *Acc. Chem. Res.*, **2005**,**38**:612~623
- [18] Jasieniak J, Johnston M, Waclawik E R. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:12962~12971
- [19] Nazeeruddin M K, Pechy P, Renouard T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:1613~1624
- [20] Campbell W M, Burrell A K, Officer D L, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**:1363~1379
- [21] Wang P, Dai Q, Zakeeruddin S M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:13590~13591
- [22] Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:12809~12815
- [23] Bach U, Lupo D, Compte P, et al. *Nature*, **1998**,**395**:583~585
- [24] Schmidt-Mende L, Zakeeruddin S M, Grätzel M. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86**:013504
- [25] Kruger J, Plass R, Cevey L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**79**: 2085~2087
- [26] Horiuchi T, Miura H, Uchida S. *J. Photochem. Photobio. A*, **2004**,**164**:29~32
- [27] Hara K, Sato T, Katoh R, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**,**15**: 246~252
- [28] Tachibana Y, Rubtsov I V, Montanari I, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, **2001**,**142**:215~220
- [29] Tachibana Y, Haque S A, Mercer I P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:1198~1205
- [30] Odobel F, Blart E, Lagree M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**: 502~510
- [31] Dabestani R, Bard A J, Campion A, et al. *J. Phys. Chem.*, **1988**,**92**:1872~1878
- [32] Boschloo G K, Goossens A. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**:19489~
- [33] Deng H H, Zhou Y M, Mao H F, et al. *Synth. Met.*, **1998**,**92**: 269~274
- [34] Cherian S, Wamser C C. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:3624~ 3629
- [35] Schmidt-Mende L, Campbell W M, Wang Q, et al. *Chem. Phys. Chem.*, **2005**,**6**:1253~1258
- [36] Tokuhisa H, Hammond P T. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**,**13**: 831~839
- [37] Wang Q, Campbell W M, Bonfantani E E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:15397~15409
- [38] Nazeeruddin M K, Humphry-Bake R, Officer D L, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**:6514~6517
- [39] Ma T, Inoue K, Noma H, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, **2002**,**152**:207~212
- [40] Ma T, Inoue K, Yao K, et al. *J. Electroanalytical. Chem.*, **2002**,**537**:31~38
- [41] Kay A, Grätzel M. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**:6272~6277
- [42] Wrobel D. *C. R. Chimie*, **2003**,**6**:417~429
- [43] Shimizu Y, Shen Z, Okujima T, et al. *Chem. Commun.*, **2004**: 374~375
- [44] Shen Z, Uno H, Shimizu Y, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2004**,**2**: 3442~3447
- [45] Xu H J, Shen Z, Okujima T, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2006**,**47**: 931~934
- [46] Imahori H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:6130~6143
- [47] Li J, Diers J R, Seth J, et al. *J. Org. Chem.*, **1999**,**64**:9090~ 9100
- [48] Holten D, Bocian D F, Lindsey J S. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, **35**:57~69
- [49] Rucareanu S, Mongin O, Schuway A, et al. *J. Org. Chem.*, **2001**,**66**:4973~4988
- [50] Hecht S, Frechet J M J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:74 ~91
- [51] Li W S, Jiang D L, Suna Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:7700~7702
- [52] Jiang D L, Aida T. *Nature*, **1997**,**338**(31):454~456

- [53]Nogueira A F, Formiga A L B, Winnischofer H, et al. *Photochem. Photobio. Sci.*, **2004**,**3**:56~62
- [54]Nogueira A F, Formiga A L B, Winnischofer H, et al. *Photochem. Photobio. Sci.*, **2005**,**4**:359~366
- [55]Liu M O, Hu A T. *J. Organomet. Chem.*, **2004**:2450~2455
- [56]Takahashi K, Iwanaga T, Yamaguchi T, et al. *Synth. Met.*, **2001**,**123**:91~94
- [57]Takahashi K, Takano Y, Yamaguchi T, et al. *Synth. Met.*, **2005**,**155**:51~55
- [58]Wang N, Li Y J, Lu F S, et al. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2005**,**43**:2851~2861
- [59]Kim H S, Kim C H, Ha C S, et al. *Synth. Met.*, **2001**,**117**:289~291
- [60]Takahashi K, Nakajima I, Imot K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2003**,**76**:115~124
- [61]Chem J, Burrell A K, Campbell W M, et al. *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**:329~337
- [62]Miyairi K, Itoh E, Hashimoto Y. *Thin Solid Films*, **2003**,**438**~**439**:147~152
- [63]Krebs F C, Hagemann O, Horgensen M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cel.*, **2004**,**83**:211~228
- [64]Imahori H, Fujimoto A, Kang S, et al. *Chem. A Euro. J.*, **2005**,**11**:7265~7275
- [65]Boyd P D W, Reed C A. *Acc. Chem. Res.*, **2005**,**38**:235~242
- [66]Imahori H, Kimura M, Hosomizu K, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, **2004**,**166**:57~62
- [67]Xiao S, Li Y, Li Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:16677~16685
- [68]Imahori H, Kashiwagi Y, Hasobe T, et al. *Thin Solid Films*, **2004**,**451**~**452**:580~588
- [69]Yamada H, Imahori H, Nishimura Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:9129~9139
- [70]Imahori H, Kimura M, Hosomizu K, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**:5111~5122
- [71]Hasobe T, Imahori H, Fukuzumi S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:12105~12112
- [72]Hasobe T, Kamat P V, Absalom M A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:12865~12872
- [73]Hasobe T, Kamat P V, Troiani V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:19~23
- [74]Guldi D M, Rahman G M A, Zerbetto F, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2005**,**38**:871~878
- [75]Hasobe T, Imahori H, Kamat P V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:1216~1228