

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 苯并噻唑碘的改进合成及其在染料敏化太阳能电池中的应用

桃 李<sup>1,2</sup> 杨燕珍<sup>1,2</sup> 史成武<sup>1,2,4,\*</sup> 吴玉程<sup>3,4,\*</sup> 吴小燕<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 合肥工业大学化学工程学院, 合肥 230009; <sup>2</sup> 中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室, 合肥 230031;  
<sup>3</sup> 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; <sup>4</sup> 蚌埠市建设投资有限公司博士后工作站, 安徽 蚌埠 233000)

**摘要:** 利用高压釜提高反应温度合成了 3-甲基苯并噻唑碘(MBTI)和 2,3-二甲基苯并噻唑碘(DMBTI), 研究了杂环上 2 位甲基对苯并噻唑碘的热稳定性和熔点的影响; 使用超微铂电极循环伏安法和电化学阻抗谱研究了苯并噻唑阳离子结构对  $I_3^-$  和  $I^-$  的氧化还原行为及 Pt 电极/电解质界面的影响, 并组装成染料敏化太阳能电池(DSCs). 结果表明: 该合成方法具有操作简便, 反应时间短, 产物提纯容易, 产率高的特点; DMBTI 的熔点和热稳定性均高于 MBTI; 当电解质组成为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} I_3^-$ ,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiI}$ ,  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII),  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  DMBTI, 溶剂为  $\gamma$ -丁内酯, 组装的 DSCs 的短路电流密度为  $16.91 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 开路电压为  $0.65 \text{ V}$ , 填充因子为  $0.57$ , 光电转换效率可达  $6.28\%$ .

**关键词:** 染料敏化太阳能电池; 苯并噻唑碘; 合成; 性能; 高压釜

**中图分类号:** O646; TK514

## Improved Preparation of Benzothiazolium Iodides and Their Application in Dye Sensitized Solar Cells

TAO Li<sup>1,2</sup> YANG Yan-Zhen<sup>1,2</sup> SHI Cheng-Wu<sup>1,2,4,\*</sup> WU Yu-Cheng<sup>3,4,\*</sup> WU Xiao-Yan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China;

<sup>2</sup> Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China;

<sup>3</sup> School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China;

<sup>4</sup> Postdoctoral Research Workstation, Bengbu Investment Group Co., Ltd., Bengbu 233000, Anhui Province, P. R. China)

**Abstract:** We prepared 3-methyl benzothiazolium iodide (MBTI) and 2,3-dimethyl benzothiazolium iodide (DMBTI) by a quaternization reaction of benzothiazole/2-methyl benzothiazole and iodomethane using Teflon-lined, stainless steel autoclaves. The influence of the 2-position methyl group of the benzothiazolium heterocycle on the thermal stability and melting point of benzothiazolium iodides was studied by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The relationship between  $I_3^-/I^-$  redox behavior in solution and the Pt counter electrode/solution interface with the benzothiazolium structure was investigated by cyclic voltammetry using a Pt disk ultramicroelectrode and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Dye sensitized solar cells (DSCs) with MBTI and DMBTI were then assembled. The preparation of the benzothiazolium iodides is simple with short reaction time, easy purification, and high yields. Compared with MBTI, DMBTI has a higher melting point and excellent thermal stability. DSCs with an electrolyte solution composed of  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} I_3^-$ ,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiI}$ ,  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII), and  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  DMBTI in  $\gamma$ -butyrolactone gave a short circuit photocurrent density of  $16.91 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , an open circuit voltage of  $0.65 \text{ V}$  and a fill factor of  $0.57$ . This corresponds to a photoelectric conversion efficiency of  $6.28\%$  at the illumination (air mass 1.5,  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

Received: September 28, 2009; Revised: December 17, 2009; Published on Web: January 28, 2010.

\*Corresponding authors. Email: shicw506@gmail.com, ycwu@hfut.edu.cn; Tel: +86-551-2901450.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2006CB202600), National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2009AA050603), Undergraduate Innovation Fund of Hefei University of Technology, China (XS09037), and Special Fund for Talent Development of Anhui Province, China.

国家重点基础研究发展计划项目(973) (2006CB202600), 国家高技术研究发展计划(863) (2009AA050603), 合肥工业大学学生创新基金项目(XS09037)和安徽省人才开发专项资金资助

**Key Words:** Dye sensitized solar cell; Benzothiazolium iodide; Preparation; Characteristic; Autoclave

染料敏化太阳能电池(DSCs)是一种高效、廉价的新型薄膜电池,有关纳米多孔薄膜<sup>[1-4]</sup>、染料<sup>[5-9]</sup>、电解质<sup>[10-13]</sup>的研究进展迅速.烷基咪唑碘<sup>[14-16]</sup>和添加剂叔丁基吡啶或1-甲基苯并咪唑<sup>[16-17]</sup>是电解质的重要组成部分.烷基咪唑碘含有烷基咪唑阳离子的结构特征,使其在有机溶剂中的溶解度大,形成的溶液不但I<sup>-</sup>浓度高,而且还具有较高的电导率;同时,烷基咪唑阳离子在纳米多孔TiO<sub>2</sub>薄膜表面的多层吸附,可以加快电子在纳米多孔膜中的传输和抑制I<sub>3</sub><sup>-</sup>与TiO<sub>2</sub>导带电子的复合,这均有利于提高DSCs的光伏性能;添加剂1-甲基苯并咪唑因其杂环结构和环上的亲核性氮原子可以影响电解质中I<sub>3</sub><sup>-</sup>的存在形态,并能与染料敏化纳米多孔TiO<sub>2</sub>薄膜的界面发生相互作用<sup>[17-18]</sup>,从而改善DSCs的光伏性能和老化性能,但1-甲基苯并咪唑在有机溶剂中溶解度不高,配成的溶液电导率下降,会降低DSCs的短路电流,且其具有挥发性.由于苯并噻唑碘盐中既含有与烷基咪唑阳离子结构相似的苯并噻唑阳离子,又含有与1-甲基苯并咪唑亲核性氮原子类似的亲核性硫原子.但苯并噻唑碘在DSCs中的应用研究还未见报道.

本文利用不锈钢高压釜提高反应温度合成了3-甲基苯并噻唑碘(MBTI)和2,3-二甲基苯并噻唑碘(DMBTI),研究了杂环2-甲基对苯并噻唑碘热稳定性和熔点的影响;利用超微铂电极并结合循环伏安法和电化学阻抗谱研究了苯并噻唑阳离子的结构对I<sub>3</sub><sup>-</sup>和I<sup>-</sup>的氧化还原行为及Pt电极/电解质界面的影响,比较了苯并噻唑碘单独作为电解质溶液中I<sup>-</sup>供体和苯并噻唑碘与1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII)配合组成电解质及其相应DSCs的光伏性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯并噻唑(CP, Aladdin), 2-甲基苯并噻唑(≥99%, 浙江寿尔福化学有限公司), 碘甲烷(≥98%, 天津市光复精细化工研究所), 甲苯(AR, 北京北化精细化学品有限公司), 乙醇(AR, 国药集团化学试剂有限公司),  $\gamma$ -丁内酯(GBL)(≥99%, Fluka), 以上试剂使用时均未提纯. 1-甲基-3-丙基咪唑碘(MPII)合成和实验所用的高压釜与文献[19]类似.

<sup>1</sup>H NMR(Bruker DMX 300 spectrometer, 德国)是以六氟代丙酮为溶剂,电喷雾质谱(ESI-MS)是以

甲醇为溶剂,采用电喷雾电离源和离子阱质量分离器(ThermoFinnigan LCQ Advantage Max, 美国),差示扫描量热(DSC821 1400/Intro cooler METTER TOLEDO, 德国)的升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>气流量为30 mL·min<sup>-1</sup>,测量温度范围为-30-190 °C,热重分析(TG209F3 Tarsws NETZSCH, 德国)的升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>,测量温度范围为35-800 °C.电化学阻抗谱(EIS)、超微电极循环伏安法、DSCs的制作及光伏性能测试同先前报道<sup>[20-22]</sup>.

### 1.2 MBTI 的合成

将13.2 g(0.100 mol)苯并噻唑和14.9 g(0.105 mol)碘甲烷溶于20 mL 甲苯,置于高压釜中,150 °C保温3 h.冷却至室温,抽滤,用50 mL 乙醇洗涤滤饼两次,75 °C真空干燥6 h,得淡黄色固体MBTI,产率为89%. <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  10.6(s, 1H, 2-H), 7.9-8.5(m, 4H, benzene ring), 4.7(s, 3H, N-CH<sub>3</sub>). ESI-MS *m/z*: 150(MBT<sup>+</sup>), 127(I<sup>-</sup>).

### 1.3 DMBTI 的合成

与MBTI操作相似,使2-甲基苯并噻唑14.9 g(0.100 mol)和碘甲烷14.9 g(0.105 mol)反应,得到淡紫色的固体产物DMBTI,产率为90%. <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7.8-8.5(m, 4H, benzene ring), 4.5(s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.4(s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>). ESI-MS *m/z*: 164(DMBT<sup>+</sup>), 127(I<sup>-</sup>).

## 2 结果与讨论

### 2.1 MBTI 和 DMBTI 的合成及性质

#### 2.1.1 MBTI 和 DMBTI 的合成

利用高压釜将反应温度提高至150 °C,发现反应时间只需要3 h,产物MBTI和DMBTI经乙醇简单洗涤两次后,用<sup>1</sup>H NMR和ESI-MS表征,结果表明,产物纯度高,同时所得产率约为90%,而相关文献因采用的合成反应温度较低,故反应时间长,所得产率低,产物提纯复杂,如文献[23]利用苯并噻唑和溴乙烷于70-80 °C反应12 h,再经乙醇-乙醚重结晶后得3-乙基苯并噻唑溴,产率为47%;文献[24]利用2-甲基苯并噻唑和碘乙烷在100 °C加热反应40 h,经乙醇重结晶后得3-乙基-2-甲基苯并噻唑碘,产率为70%.因此,利用高压釜提高反应温度合成苯并噻唑碘,具有操作简便,反应时间短,产物提纯容易,产率高的特点.此外,文献[25]认为,在合成温度高

于 70 °C 时, 苯并噻唑碘会发生部分分解, 而本文利用高压釜将反应温度提高到 150 °C 合成的 MBTI 和 DMBTI, 经  $^1\text{H NMR}$  和 ESI-MS 证实纯度高, 且产率达 90%, 并没有发现苯并噻唑碘的分解现象.

### 2.1.2 MBTI 和 DMBTI 的热分析

MBTI 和 DMBTI 的热重与差示扫描量热曲线如图 1 和图 2 所示. 由图 1 可以看出, MBTI 的分解温度为 214 °C, DMBTI 的分解温度为 223 °C, 说明在苯并噻唑环上的 2 位引入甲基, 可以提高苯并噻唑碘的热稳定性. 此外, MBTI 和 DMBTI 在分解前, 二者几乎都没有明显的失重, 说明苯并噻唑碘难挥发, 同时也证明了利用高压釜提高反应温度合成的 MBTI 和 DMBTI 具有较高的纯度(与  $^1\text{H NMR}$  和 ESI-MS 的结果一样). 由图 2a 中可以得到, MBTI 的熔点为 151 °C, 凝固点为 53 °C; 但在图 2b 中, DMBTI 在 -30 ~ 190 °C 的温度范围内, 未发现其熔化吸热峰和凝固放热峰, 鉴于差示扫描量热测量的温度上限 190 °C, 已经接近 DMBTI 的分解温度 223 °C, 因此, DMBTI 的熔点应该高于 190 °C, 这与 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘的熔点高于 MPII 的实验结果相类似<sup>[14]</sup>, 即苯并噻唑环上 2-甲基的存在可以提高苯并噻唑碘的熔点, 说明苯并噻唑碘的阳离子  $\text{DMBT}^+$  比  $\text{MBT}^+$  更易形成紧密堆积.

### 2.2 MBTI 和 DMBTI 对 $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ 氧化还原行为的影响

图 3 为溶液 A-E 的稳态循环伏安曲线. 表 1 列出了  $\text{I}_3^-$  和  $\text{I}^-$  在溶液 A-E 中的表观扩散系数  $D_{\text{app}}$ <sup>[19-20]</sup>. 从表 1 中可以看出, 在单独以 MBTI 和 DMBTI 作为  $\text{I}^-$  供体的溶液中,  $\text{I}_3^-$  表观扩散系数是 MBTI 略大于 DMBTI, 这是由于  $\text{MBT}^+$  体积比  $\text{DMBT}^+$  小, 而  $\text{I}_3^-$  又是直线型的, 因此,  $\text{MBT}^+$  对  $\text{I}_3^-$  的空间阻碍作用比  $\text{DMBT}^+$  小.  $\text{I}^-$  的表观扩散系数是 DMBTI 略大于

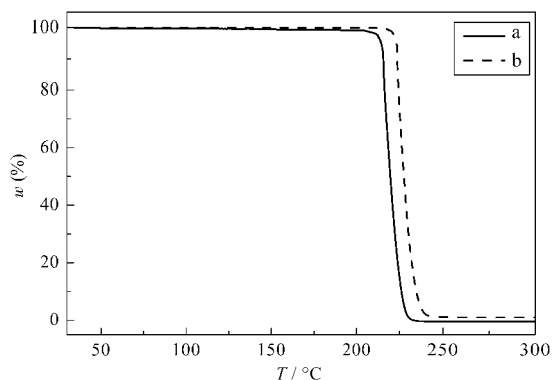


图 1 MBTI (a) 和 DMBTI (b) 的热重分析曲线  
Fig.1 Thermogravimetric analysis curves of MBTI (a) and DMBTI (b)

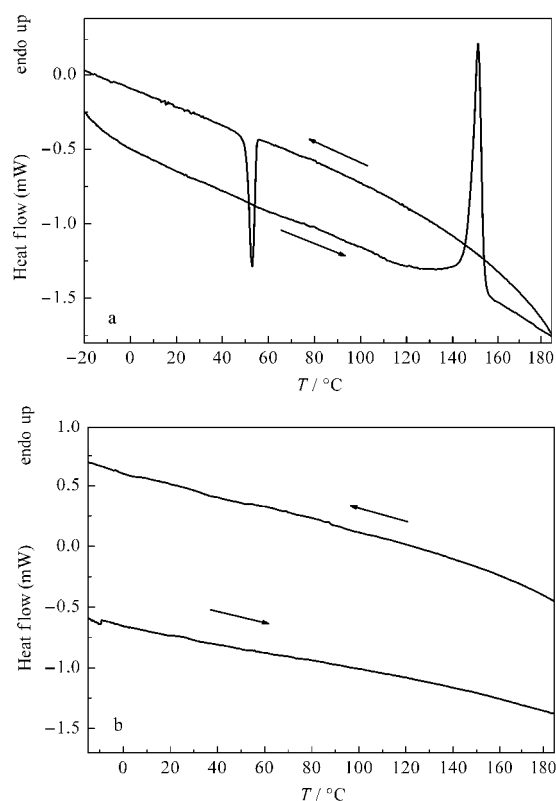


图 2 MBTI (a) 和 DMBTI (b) 的差示扫描量热曲线  
Fig.2 Differential scanning calorimetry curves of MBTI (a) and DMBTI (b)

MBTI, 这是因为  $\text{DMBT}^+$  的 2-甲基与苯并噻唑环可以形成  $\sigma-\pi$  共轭, 正电荷分布更加分散, 使得  $\text{DMBT}^+$  对  $\text{I}^-$  的静电引力减小. 在 DMBTI 或 MBTI 与 MPII 的混合

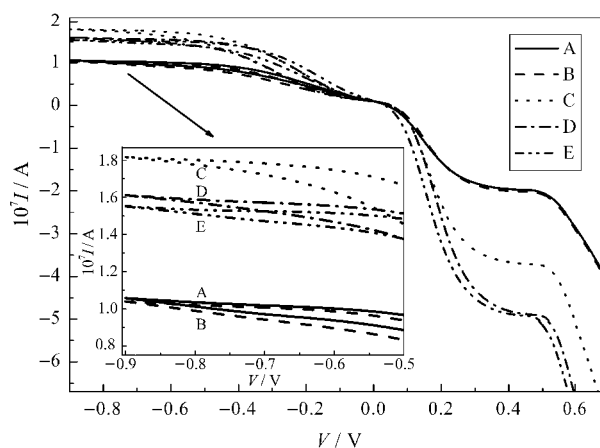


图 3 25 °C 时溶液 A-E 的稳态循环伏安曲线  
Fig.3 Steady-state cyclic voltammograms of solutions A-E at 25 °C

solution component: (A)  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  iodide +  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  MBTI; (B)  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  iodide +  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  DMBTI; (C)  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  iodide +  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  MPII; (D)  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  iodide +  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  MPII +  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  MBTI; (E)  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  iodide +  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  MPII +  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  DMBTI, in  $\gamma$ -butyrolactone (GBL)

表 1  $I_3^-/I^-$  在溶液 A-E 中的表观扩散系数 ( $D_{app}$ )  
Table 1 Apparent diffusion coefficient ( $D_{app}$ ) of  $I_3^-$  and  $I^-$  in solutions A-E

Solution	$10^6 D_{app}(I_3^-)/(cm^2 \cdot s^{-1})$	$10^6 D_{app}(I^-)/(cm^2 \cdot s^{-1})$
A	5.3	6.1
B	5.2	6.2
C	4.6	5.7
D	4.1	4.7
E	4.0	4.8

Components of solutions A-E are the same as those in Fig.3.

溶液中,  $MBT^+$ 和 $DMBT^+$ 对 $I_3^-$ 和 $I^-$ 表观扩散系数的影响规律是类似的;但 $DMBTI$ 或 $MBTI$ 与 $MPII$ 的混合溶液中的 $I_3^-$ 和 $I^-$ 表观扩散系数比单独的 $MPII$ 均有所减小,这可能是由于 $DMBTI$ 和 $MBTI$ 的加入,使得溶液粘度增大而引起的。

### 2.3 $MBTI$ 和 $DMBTI$ 对 Pt 电极/电解质界面的影响

图 4 为 25 °C 时溶液 C-E 的电化学阻抗谱,并利用相应的等效电路进行数据拟合<sup>[21,26]</sup>,结果见表 2。其中  $R_s$  反映溶液的串联电阻,界面传输电阻  $R_{ct}$  反映  $I_3^-$  和  $I^-$  扩散到铂黑电极上得失电子的难易。从表中可以看出,将  $MBTI$  和  $DMBTI$  加入到  $MPII$  中,所得溶液的  $R_s$  和  $R_{ct}$  均有所降低。虽然在  $MPII$  中加入  $MBTI$  和  $DMBTI$ ,  $I_3^-$  和  $I^-$  的表观扩散系数都有所减小,但由于  $MBTI$  和  $DMBTI$  的加入,溶液中  $I^-$  的浓度增大。此外,  $DMBTI$  的  $R_{ct}$  略大于  $MBTI$ ,这可能是由于  $DMBT^+$  体积较大,吸附到 Pt 电极上,阻碍了  $I^-/I_3^-$  的氧化还原。

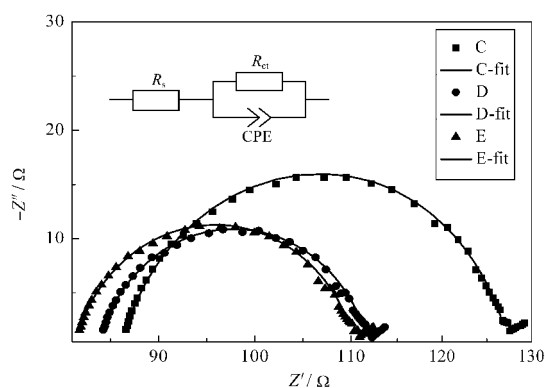


图 4 25 °C 时溶液 C-E 的电化学阻抗谱及等效电路  
Fig.4 EIS and its equivalent circuit of solutions C-E at 25 °C

Component of solutions C-E are the same as those in Fig.3. Experimental data are represented by symbols while the solid lines correspond to the fit.  $R_s$ : serial resistance (resistance of solutions);  $R_{ct}$ : charge-transfer resistance; CPE: constant phase angle element

表 2 溶液 C-E 电化学阻抗谱的拟合结果  
Table 2 Fitting results of EIS of solutions C-E

Solution	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$Y_0/(\mu F \cdot s^{-n})$	$n$
C	86.1	41.4	48.9	0.84
D	83.7	28.2	48.5	0.84
E	81.2	29.3	49.9	0.84

Components of solutions C-E are the same as those in Fig.3.

$Y_0$ : constant phase angle element;  $n$ : a constant ranging from 0 to 1

### 2.4 $MBTI$ 和 $DMBTI$ 对 DSCs 光伏性能的影响

图 5 为电解质 E1-E5 所组成 DSCs 的光电流-光电压特性曲线。表 3 为相应的光伏性能参数。从中看出,由  $MBTI$  和  $DMBTI$  单独作为  $I^-$  供体而组装 DSCs 的光电转换效率较低,这主要是由于苯并噻唑碘在 GBL 中不能配成更高浓度的溶液而造成的。比较电池 E3-E5,可以看出,在  $MPII$  中加入  $MBTI$  和  $DMBTI$ ,均可以提高 DSCs 短路电流密度,这是由于  $MBTI$  和  $DMBTI$  的加入,溶液中  $I^-$  浓度增大,且  $R_s$  和  $R_{ct}$  减小。在  $MPII$  中加入  $MBTI$ ,DSCs 的开路电压减小,这主要是由于  $I^-$  浓度增大,  $I_3^-/I^-$  的电极电势减小,因而开路电压减小;在  $MPII$  中加入  $DMBTI$ ,DSCs 的开路电压反而增大,虽然  $I_3^-/I^-$  的电极电势减小,但从  $DMBTI$  的熔点比  $MBTI$  高,电化学阻抗谱的结果中  $DMBTI$  的  $R_{ct}$  和  $Y_0$  均大于  $MBTI$ ,说明  $DMBT^+$  比  $MBT^+$  更容易多层紧密吸附在染料敏化纳米  $TiO_2$  光阳极上,从而抑制了  $I_3^-$  与纳米  $TiO_2$  导带电子的复合,使得 DSCs 的填充因子由

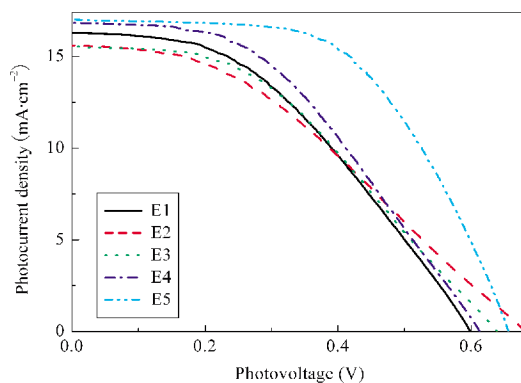


图 5 染料敏化太阳能电池 E1-E5 的光电流密度-光电压特性曲线

Fig.5 Photocurrent density-photovoltage characteristic curves of DSCs E1-E5

electrolyte component: (E1)  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  iodide+ $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $MBTI$ ; (E2)  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  iodide+ $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $DMBTI$ ; (E3)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  iodide+ $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $MPII$ ; (E4)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  iodide+ $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $MPII$ + $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $MBTI$ ; (E5)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  iodide+ $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $MPII$ + $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $DMBTI$ + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $LiI$  in GBL; illumination: air mass 1.5,  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , cell active area of DSCs:  $0.25 \text{ cm}^2$

表3 DSCs E1-E5 的光伏性能参数

Table 3 Photovoltaic performance of DSCs E1-E5

DSCs	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	FF	$\eta$ (%)
E1	16.34	0.60	0.37	3.92
E2	15.55	0.69	0.38	3.94
E3	15.39	0.63	0.42	4.16
E4	16.80	0.61	0.45	4.49
E5	16.91	0.65	0.57	6.28

Components of electrolytes E1-E5 are the same as those in Fig.5.

$V_{oc}$ : open circuit voltage;  $J_{sc}$ : short circuit photocurrent density;

FF: fill factor;  $\eta$ : photoelectric conversion efficiency

不加添加剂的 0.42 和 MBTI 作添加剂的 0.45 增大至 DMBTI 作添加剂的 0.57, 因此, 在 MPII 中添加 DMBTI, 不但可以提高 DSCs 的短路电流密度, 同时还可以提高开路电压和填充因子, 从而提高电池的光电转换效率, 而且 DMBTI 比 1-甲基苯并咪唑更难挥发, 因此, DMBTI 可以作为 DSCs 电解质溶液中一种较好的添加剂。

### 3 结论

利用高压釜提高反应温度合成了 MBTI 和 DMBTI, 该方法具有操作简便, 反应时间短, 产物提纯容易, 产率高的特点. MBTI 和 DMBTI 的热分析结果表明, 在苯并咪唑环上的 2 位引入甲基, 既可以提高苯并咪唑碘的热稳定性, 又可以提高其熔点. 此外, 当电解质组成为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{I}_2$ ,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{LiI}$ ,  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MPII}$ ,  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{DMBTI}$ , 溶剂为 GBL, 组装的 DSCs 的短路电流密度为  $16.91 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 开路电压为 0.65 V, 填充因子为 0.57, 光电转换效率达 6.28%, 说明 DMBTI 作为添加剂, 可以明显提高 DSCs 的填充因子, 同时还可以提高短路电流密度和开路电压, 从而提高电池的光电转换效率。

### References

- Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, Y. Y. *Ultrathin films for optics and electronics*. Beijing: Peking University Press, 2001: 378-409 [黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001: 378-409]
- Wang, Y. Q.; Hao, Y. Z.; Cheng, H. M.; Ma, J. M.; Xu, B.; Li, W. H.; Cai, S. M. *Journal of Materials Science*, **1999**, *34*: 2773
- Ma, T. L.; Akiyama, M.; Abe, E.; Imai, I. *Nano Letters*, **2005**, *5*: 2543
- Ito, S.; Takeuchi, T.; Katayama, T.; Sugiyama, M.; Matsuda, M.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Chemistry of Materials*, **2003**, *15*: 2824
- Qin, H.; Wenger, S.; Xu, M. F.; Gao, F. F.; Jing, X. Y.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*: 9202
- Liang, M.; Xu, W.; Cai, F. S.; Chen, P. Q.; Peng, B.; Chen, J.; Li, Z. M. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111*: 4465
- Li, C. Y.; Yang, X. C.; Chen, R. K.; Pan, J. X.; Tian, H. N.; Zhu, H. J.; Wang, X. N.; Hagfeldt, A.; Sun, L. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2007**, *91*: 1863
- Lang, A. D.; Zhai, J.; Huang, C. H.; Gan, L. B.; Zhao, Y. L.; Zhou, D. J.; Chen, Z. D. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*: 1424
- Cappel, U. B.; Karlsson, M. H.; Pschirer, N. G.; Eickemeyer, F.; Schöneboom, J.; Erk, P.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*: 14595
- Wang, H. X.; Wang, Z. X.; Xue, B. F.; Meng, Q. B.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *Chemical Communications*, **2004**: 2186
- Bai, Y.; Cao, Y. M.; Zhang, J.; Wang, M. K.; Li, R. Z.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nature Materials*, **2008**, *7*: 626
- Wu, J. H.; Hao, S. C.; Lan, Z.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Huang, Y. F.; Li, P. J.; Yin, S.; Sato, T. *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*: 11568
- Pan, X.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Shi, C. W.; Guo, L. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2005**, *21*: 697 [潘旭, 戴松元, 王孔嘉, 史成武, 郭力. 物理化学学报, **2005**, *21*: 697]
- Bonhôte, P.; Dias, A.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*: 1168
- Shi, C. W.; Ge, Q.; Zhou, F.; Cai, M. L.; Wang, X. R.; Fang, X. Q.; Pan, X. *Solar Energy*, **2009**, *83*: 108
- Yin, X.; Tan, W. W.; Zhang, J. B.; Weng, Y. X.; Xiao, X. R.; Zhou, X. W.; Li, X. P.; Lin, Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, *326*: 42
- Zhang, C. N.; Dai, J.; Huo, Z. P.; Pan, X.; Hu, L. H.; Kong, F. T.; Huang, Y.; Sui, Y. F.; Fang, X. Q.; Wang, K. J.; Dai, S. Y. *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*: 5503
- Shi, C. W.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Pan, X.; Kong, F. T.; Hu, L. H. *Vibrational Spectroscopy*, **2005**, *39*: 99
- Shi, C. W.; Ge, Q.; Han, S. K.; Cai, M. L.; Dai, S. Y.; Fang, X. Q.; Pan, X. *Solar Energy*, **2008**, *82*: 385
- Shi, C. W.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Guo, L.; Pan, X.; Kong, F. T.; Hu, L. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*: 534 [史成武, 戴松元, 王孔嘉, 郭力, 潘旭, 孔凡太, 胡林华. 物理化学学报, **2005**, *21*: 534]
- Shi, C. W.; Dai, S. Y.; Wang, K. J.; Pan, X.; Zeng, L. Y.; Hu, L. H.; Kong, F. T.; Guo, L. *Electrochimica Acta*, **2005**, *50*: 2597
- Shi, C. W.; Ge, Q.; Li, B.; Han, S. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*: 1473 [史成武, 葛茜, 李兵, 韩士奎. 物理化学学报, **2007**, *23*: 1473]
- Matsumoto, T.; Yamamoto, H.; Inoue, S. *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, *106*: 4829
- Kabat, J.; Jędrzejewska, B.; Orliński, P.; Pańczkowski, J. *Spectrochimica Acta Part A*, **2005**, *62*: 115
- Huynh, H. V.; Meier, N.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Organometallics*, **2006**, *25*: 3012
- Zhang, C. N.; Huo, Z. P.; Huang, Y.; Guo, L.; Sui, Y. F.; Hu, L. H.; Kong, F. T.; Pan, X.; Dai, S. Y.; Wang, K. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2009**, *632*: 133