

# Study on Organic Dye-Sensitizer Used in Solar Cells

Dong-jiu Zhang, Zeng-yong Chu, Hai-feng Cheng, Xin Xing

College of Aerospace and Materials Engineering National University of Defense Technology, Changsha, 410073

Email: xinlingjihoufeng@126.com

**Abstract:** Photosensitive dye-sensitizer is the engine of solar cells. Organic dye-sensitizers' price is competitive and their efficiency is much higher than others'. On this account, Organic dye-sensitizer received a lot of publicity. This paper introduces the classification and various types of evaluation of Organic dye-sensitizer. Energy spectrum, stability of dyes and red shift in absorption spectrum should be researched for having an effect on energy conversion efficiency of solar cells. This will be a great help on solar cell industrial development.

**Keywords:** dye-sensitizer; energy level; stability; absorption spectrum

## 太阳能电池有机染料敏化剂研究进展

张东玖, 楚增勇, 程海峰, 邢欣

国防科学技术大学 航天与材料工程学院 重点实验室, 湖南长沙, 中国, 410073

Email: xinlingjihoufeng@126.com

**摘要:** 感光染料敏化剂是太阳能电池的发动机, 有机染料敏化剂由于价格低廉、转换率较高, 得到了人们的广泛关注。本文主要介绍了有机染料敏化剂分类以及有机染料敏化剂评价方式等。染料的能级轨道, 稳定性以及染料吸收光谱的红移都会对太阳能电池的转换率有所影响, 因此研究这几类问题对太阳能电池的工业化发展有很大的帮助。

**关键词:** 染料敏化剂, 能级轨道, 稳定性, 吸收光谱

### 1. 引言

染料敏化太阳能电池 (Dye-sensitized solar Cells, DSSC 电池) 主要由宽带隙的多孔 n 型半导体 (如  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  等)、敏化层 (有机染料敏化剂) 及电解质或 P 型半导体组成。感光性的染料在受到太阳光的激发时释放出电子, 在二氧化钛纳米晶体中产生电子空穴。染料分子被称为电池中的光子马达, 正是它对光子的响应才驱动了整个器件的运作。因此染料是 DSSC 对太阳能利用效率的关键因素<sup>[1]</sup>。

染料分子的激发态必须有向电极传输电荷的本领; 为了从太阳光中吸收更多的光子, 染料必须在可见光乃至近红外范围内有宽的吸收光谱; 为了把电子注入到电极染料分子的最低未占轨道 (LUMO) 的能级必须比半导体导带边的能级高; 为能够与  $\text{TiO}_2$  结合, 表面形成牢固的化学键合; 为了能从电极得到电子染料最高占据分子轨道 (HOMO) 必须比电解质 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) 氧化还原电位低; 为了电池的实际应用, 染料分子必须具有长期的稳定性, 能经得起  $10^8$  次以上的氧化还原过程, 稳定性高、可逆性好。

目前越来越多的有机染料被设计、合成出来, 如一系列具有 D-II-A (给体-II 共轭单元-受体) 结构的有机染料引起了广泛关注和研究。这类染料由于具有大 II 共轭体系及给、受体推拉电子作用而拥有很宽的吸收带。

### 2. 有机染料敏化剂分类

除了 N3、N719 和 black dye 外, 新开发的染料 C101 和 C102 是两种钌的吡啶络合物染料, 其光电转换效率达 11.3%, 该类金属有机染料由于使用昂贵的稀有金属为核心, 其应用受到限制, 近年来基于纯有机染料的 DSSCs 发展较快, 其光电转换效率已经与多吡啶钌类的染料相当, 如: perylene 染料、anthrocyanine 染料、xanthenone 染料、melocynine 染料、indole 染料和香豆素染料等。

#### 2.1 钌基配合物光敏剂

金属有机类光敏剂是以过渡态金属配合物为核心的有机染料。过渡金属配合物具有多元稳定氧化态, 且其激发态性能良好, 被广泛应用于电化学、光化学

和光物理等方面的研究。目前和其他类型敏化剂相比,以钌基多必定配合物为染料敏化剂的 DSSC 一直保持着转化率>10%的最高纪录,并且有着良好的长期稳定性<sup>[3]</sup>。目前越来越多的其他类常见金属被引用到有机染料中,如: Zn, Cu, Fe, 尤其以 Zn 最为常见。

N3 染料(如图 1 所示)  $RuL_2(NCS)_2$ , 在太阳光下, IPCE 达到 80%~85%。短路电流超过  $17mA/cm^2$ 。N3 染料激发态寿命较长, 能量与  $TiO_2$  导带相匹配, 热稳定性较好, 且连在 2 个联吡啶上的羧基保证了  $TiO_2$  薄膜表面能够迅速的吸收电子, 同时在染料和半导体之间形成较强的电子耦合, 提高了电子的注入效率。但是 N3 染料在可见光谱的红光区域没有吸收。

针对该问题, Grätzel 等人在 2001 年设计了一种全吸收的“黑染料”(如图 2 所示)。将中心钌离子与质子化的三羧基三联吡啶和三个硫氰酸根配体进行配位, 增大了共轭体系, 且羧酸基团的引入提高了染料的摩尔消光系数, ICPE 达到 80%。与 N3 染料相比, “黑染料”有更好的近红外响应, 在整个可见光到 920nm 以内的近红外区有高效的敏化作用。

随后 Grätzel 等人在“黑染料”与 N3 的基础上, 对染料进行改进, 设计了新型 N719 和 N749 染料, 能量转换率达到 11%<sup>[4]</sup>。然而这两类染料存在明显的缺

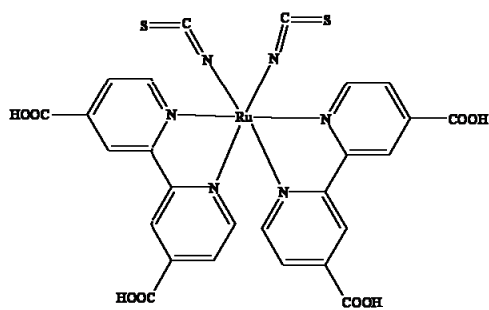


Fig1. Structure of N3  
图 1. N3 染料结构图

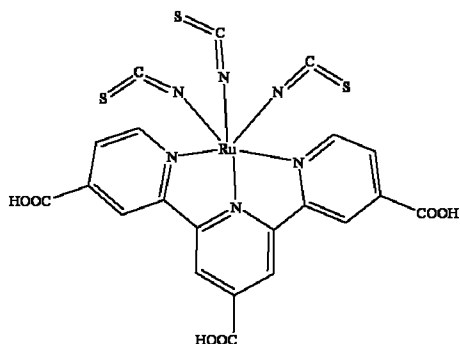


Fig 2. Structure of Black dye  
图 2. 黑染料结构图

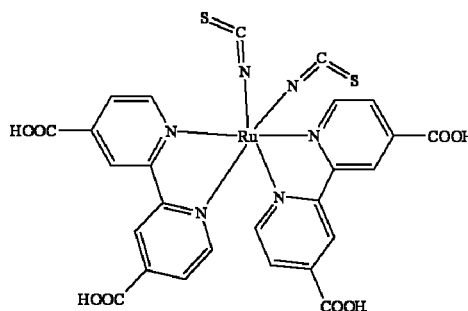


Fig3. Structure of N749  
图 3. N749 染料结构图

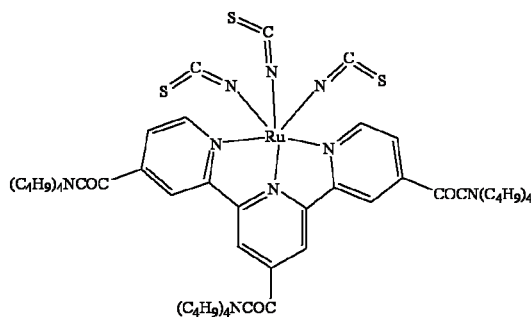


Fig4. Structure of N719  
图 4. N719 染料结构图

点, 在 80~85°C 容易分解, 从而稳定性差, 在耐久性测试中, N719 一周后转换率降低到 35%以下, 改进后设计出 C101 和 C102 染料。

## 2.2 菁类有机染料光敏剂

到目前为止, 大部分敏化染料的吸收峰主要集中在 400~550 nm 之间, 在大于 550nm 的区域, 染料的吸光能力大大降低, 这使得在 550~800 nm 乃至大于 800 nm 的可见 / 近红外区域的光子无法捕捉。相对于可见光区域的敏化染料来说, 近红外敏化染料研究相对较少<sup>[5]</sup>。

酞菁染料和菁染料是两种比较常见的近红外染料。通过适当的分子修饰, 它们的吸收光谱可以成功的拓展至 750~800nm。但是酞菁类染料的转换效率较低, 而菁类染料具有较长的甲川链在光照条件下稳定性较差, 因此近年来在染料敏化太阳能电池领域, 针对这两类染料的研究较少。研究最多的基本上是 Squaraine 染料和 Croconate 染料。

## 2.3 香豆素染料

香豆素染料是一种研究广泛的敏化剂。香豆素本身吸光范围很窄, 无法满足 DSSC 使用要求。故多采

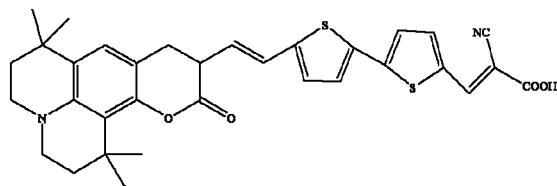


Fig5. Structure of NKX-288

图 5. NKX-288 染料结构图

用香豆素衍生物，即通过向体系中引入各种基团，以扩大光谱吸收范围。Hara 等合成了多种香豆素染料，将-CH=CH-和  $\pi$  共轭噻吩环引入体系，使可见光吸收范围扩大到 400~750 nm。其中，NKX-2677 的转换率为 7.7%<sup>[6-7]</sup>。该课题组对该染料的最新研究中，将 2 个-CN 基团引入体系，合成了 NKX-288，得到 7.6% 的能量转换效率，结构式见图 5 所示。此外，稳定性能得到很大提高，在 1000 h 可见光照射后，转换率值仅降低 21%。然而，香豆素类染料在 700nm 以上的光波区域没有吸收，故该敏化剂在长波区域的吸收问题仍然是一大挑战。

## 2.4 卟啉类染料

卟啉是卟吩的衍生物，是由 4 个吡啶环通过亚甲基相连而成的大共轭环状结构金属有机化合物。一分子卟吩结合一个金属离子便形成卟啉，其光子吸收过程类似于光合作用中叶绿素的工作原理。叶绿素是含镁的卟啉化合物。光合作用中，它是光能转换的反应中心。

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)<sup>[8]</sup>，分子激发态寿命较长(>1 ns)，最高已占轨道 HOMO 和最低未占轨道 LUMO 能级高低合适，是较为理想的 DSSC 染料候选化合物。但是它们的能量转换效率都在 5% 左右。近期，Wayne M. Campbell 报道了 6 种结构类似，具有优异光电性能的卟啉敏化剂，值均在 5% 以上<sup>[9]</sup>。然而，卟啉染料在红光附近及近红外区无吸收，限制了光电转换效率的进一步提高。

Na Xiang 等<sup>[10]</sup>研究了新型含有  $\pi$  共轭结构的新型卟啉染料。该类卟啉染料最大吸收波长在 440nm 左右，响应时间比较短，在染料敏化太阳能电池中得到了广泛的应用。

## 3. 有机染料敏化剂的主要影响因素

DSSC 的转换效率主要由电子转移能力和染料可见光范围内的吸收光谱等决定的。染料分子被光激发

后，染料分子的激发态向 TiO<sub>2</sub> 纳米晶体薄膜注入电子的电荷转移过程是至关重要的因素。

### 3.1 染料能级

詹位伸等<sup>[11]</sup>用 DFT 对二氢吡啶类染料的分子结构进行了优化，计算了这些染料分子的基态和激发态的前线分子轨道结构。分析得出 HOMO ( $\pi$  轨道) 到 LUMO ( $\pi^*$  轨道) 跃迁的前线分子轨道结构变化可用于描述有机光敏剂分子内电荷转移过程。光激发染料分子跃迁，主要是  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。

染料分子吸附在纳米半导体表面，当染料吸收光子后，由 HOMO 跃迁到 LUMO，这有利于电子由染料分子向半导体电极的注入。计算结果表明，在提高电子转移速率方面，染料的 LUMO 轨道能级是关键因素。染料的 LUMO 能级越高，电子注入半导体电极的驱动力越大。染料的 HOMO 能级是次要因素，只要比  $\Gamma/\Gamma_3$  电解液的能级低就可以。通过比较染料激发能级与半导体导带的能级发现，LUMO 和 HOMO 的前线分子轨道能级差越大，染料向半导体电极注入电子的驱动力越大，电子转移速率越高。

### 3.2 染料稳定性

为了电池的实际应用，染料分子必须具有长期的稳定性，能经得起  $10^8$  次以上的氧化还原过程，稳定性高、可逆性好。因此染料分子的稳定性是决定 DSSC 的使用寿命的关键因素。染料分子越稳定，DSSC 的使用寿命越长。一般化学键的键能和键长可以表示分子的稳定性。因此采用分子设计软件计算染料的某些关键化学键的键长，便可以确定染料分子的稳定性。一般情况下键能越大，键长就越短，化学键越不易断裂，分子越稳定。

### 3.3 染料吸收光谱红移

染料的吸收光谱的红移是重要因素。染料分子的吸收带主要是光激发  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的贡献。因此强的电子接受体，对染料分子吸收光谱的红移是有利的。就吸收光谱而言红移越大，染料越能有效地吸收太阳光的能量。

染料分子的紫外-可见光吸收光谱越红移，越能更有效地利用太阳能，染料分子的基态能级越低，染料分子从  $\Gamma/\Gamma_3$  电解液获得电子(还原)能力越强。当染料红移后的吸收光谱与太阳辐射光谱可较好地对应时，其还原能力相对较高。

## 4. 结论

染料敏化剂的性能直接决定 DSSC 的性能。金属有机染料包括钌基以及卟啉等是目前研究比较广泛的几种敏化剂。其中钌基多吡啶配合物稳定性最高, 吸收光谱范围较大。此外菁类染料以及香豆素染料也有很大的发展前途, 无论是价格低廉还是环保性能, 都是钌基多吡啶配合物所不能比拟的。

未来将两种不同染料结合使用, 从而形成光谱特征的互补和协同敏化效应, 拓宽吸收光谱将会是研究的另一热点。目前, 如何解决发色基团相互作用的问题成为太阳能电池研究的另外一个焦点。

## References (参考文献)

- [1]. YU Nan,ZHAO Juan, WU Xue-ying,HUANG Zi-qiang. Research on Day-Sensitized Solar Cell[J].Experiment Science and Technology, 2009,7(5):153~157  
于男, 赵娟, 武学英, 黄子强. 染料敏化太阳能电池的研究[J]. 实验科学与技术,2009,7(5):153~157
- [2]. Wim Zoomer. Survey of Contemporary Thin-film Solar Cells[J].SCREEN PRINTING, 2010.5:10~12  
Wim Zoomer (裴桂范译). 当代薄膜太阳能电池综述[J]. 工艺与技术——丝网印刷, 2010.5:10~12
- [3]. ZHOU Di, SHE Xilin, SONG Guojun. The Application of Metal Organic Photosensitizers in Dye Sensitized Solar Cell[J].Precious Metals, 2010.2,1(31): 37~45.  
周迪, 余希林, 宋国君. 金属有机类光敏剂在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 贵金属,2010.2,1(31): 37~45.
- [4]. Gi-Won Lee, Donghwan Kim ,Min Jae Ko, et al . Evaluation on over photocurrents measured from unmasked dye-sensitized solar cells [J].Solar Energy, 2010, 84:418~425.
- [5]. 何立, 刘博, 陈宇, 朱为宏.新型含有多氟基受体单元的近红外敏化染料的合成及其光伏性能研究[J].影响科学与光化学,2010.3,vol28(2):137~147
- [6]. Kohjiro Hara, Mitsuhiko Kurashige, Yasufumi Dan-oh, et al .Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells[J]. New J Chem, 2003, 27(5): 783~785.
- [7]. Wang Zhongsheng, Cui Yan, Yasufumi Dan-oh, et al. Molecular design of coumarin dyes for stable and efficient organic dye-sensitized solar cells [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 17011~17017.
- [8]. Suman Cherian, Carl C Wamser. Absorption and photo activity of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin(TCPP)on nanoparticulate TiO<sub>2</sub>[J].J Phys Chem B,2000,104:3624 ~3629.
- [9]. Wayne M Campbell, Kenneth W Jolley, Pawel Wagner, et al. Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells[J]. J Phys Chem C,2007,111:11760~11762.
- [10]. NaXiang, XianweiHuanga, XiaomingFeng,et al. The structural modification of thiophene- linked porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells [J]. Dyes and Pigments, (2010)1~9  
詹卫伸, 潘石, 李源作, 陈茂笃. 二氢卟啉类染料用于染料敏化太阳能电池光敏剂的比较 [J]. 物理化学学报,2009,25(10):2087~2092