



## 论文

# 基于咔唑染料敏化剂的合成及电喷雾的 DSSC 器件制备

穆丹华<sup>①②</sup>, 刘杰<sup>②</sup>, 王亭<sup>①</sup>, 密保秀<sup>②\*</sup>, 高志强<sup>①\*</sup><sup>①</sup> 江苏省平板显示与固体照明研究中心, 南京邮电大学材料与工程学院, 南京 210046<sup>②</sup> 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046

\*通讯作者, E-mail: iamboxmi@njupt.edu.cn; iamzqgao@njupt.edu.cn

收稿日期: 2014-01-20; 接受日期: 2014-02-18; 网络版发表日期: 2014-10-24

doi: 10.1360/N032014-00041

**摘要** 本文设计并合成了两个不含金属的新型纯有机染料 CBR 和 CI, 用核磁共振、MALDI-TOF、紫外可见吸收光谱和红外光谱对其结构进行了表征, 将其应用到以电喷雾法制备 TiO<sub>2</sub> 光阳极的染料敏化太阳能电池(DSSC)中, 并测定了染料在 TiO<sub>2</sub> 光阳极上的吸附量. 结果表明, 在 AM 1.5 G 的模拟光照下, 基于染料 CI 的电池有更好的器件性能, 短路电流( $J_{SC}$ )、开路电压( $V_{OC}$ )、填充因子( $FF$ )和电池效率( $\eta$ )分别为 5.4 mA/cm<sup>2</sup>、0.73 V、0.58 和 2.3%. 鉴于纯有机染料 CBR 和 CI 在 350~450 nm 区域的吸收较强, 选择染料 CBR 或 CI 与传统染料 N719 共敏化, 器件效率由 5.2% (N719)分别提高到了 5.6% (CBR-N719)和 6.7% (CI-N719).

**关键词**  
染料  
DSSC  
静电喷雾  
共敏化  
纯有机

## 1 引言

染料敏化太阳能电池(DSSC)的研究可以追溯到 1873 年, Vogel 发现了光敏化现象, 开启了染料敏化太阳能电池(DSSC)研究的大门. 经过百余年的探索, 直到 1991 年 Grätze 采用纳米技术制备光阳极, 使器件效率发生了一次飞跃, 达到 7.1%<sup>[1]</sup>, 掀起了 DSSC 研究的热潮. 近年来, DSSC 的效率已达到 12.3%, 基本达到应用的要求<sup>[2]</sup>. 然而, 这些具有高效率的染料大部分含有 Ru 或其他过渡金属. 这些过渡金属在自然界中分布稀少, 不能满足人们的应用需要. 而不含金属的纯有机染料具有来源丰富、结构多样且易于裁剪等特点, 最重要的是, 纯有机染料对环境友好、无污染且不用考虑过渡金属的限制, 使其成为近年来 DSSC 领域的研究热点之一. 虽然基于纯有机染料的 DSSC 光电性能不及金属配合物染料, 但其发展势头十分迅

猛<sup>[3]</sup>. 目前, 纯有机染料形成了主要包含电子给体(D)、 $\pi$ 共轭桥和电子受体(A) 3 个单元的 4 种结构: D- $\pi$ -A<sup>[4]</sup>、D-A- $\pi$ -A<sup>[5]</sup>、D'-D- $\pi$ -A<sup>[6]</sup>和 D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub><sup>[7]</sup>. 其中, D- $\pi$ -A 结构是目前的主流. 在 D- $\pi$ -A 结构中, 咔唑是常用的电子给体结构<sup>[8]</sup>, 但对于连接咔唑 9 号位与苯基的 $\pi$ 共轭体系的研究较少.

基于此, 我们设计了两个结构简单、操作简便、在咔唑 9 号位连接的新型染料 CBR 和 CI (图 1), 并测定了其二氯甲烷溶液和敏化 TiO<sub>2</sub> 光阳极的紫外可见吸收光谱. 在器件制备方面, 采用近年来新兴的 TiO<sub>2</sub> 光阳极制备方法——静电喷雾法, 此方法不仅具有易于操作及大面积生产等优势, 而且设备简单, 便于操作和控制<sup>[9]</sup>. 将 CBR 和 CI 作为光敏剂应用到 DSSC 器件, 测定了电池器件的光伏特性和染料在 TiO<sub>2</sub> 膜上的吸附情况, 并探讨了分子结构与器件性能的关系. 最后, 将新染料与传统染料 N719 共敏化, 测定并分析了

其光伏特性和染料吸附在光阳极的特性.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和仪器

未经特殊说明, 药品和试剂在使用前未进行纯化处理. 所有对空气敏感的反应均在  $N_2$  保护下进行.

核磁共振谱图采用 Mercury Plus 400NB 核磁共振仪(Bruker, 德国)进行测定; 质谱由 AXIMA-CFR<sup>TM</sup> Plus 基质辅助激光解吸离子化时间-飞行质谱仪(MALDI-TOF, Shimadzu, 日本)测试得到; 红外光谱采用 IR Prestige-21 傅里叶变换红外光谱仪(Shimadzu, 日本)进行测定; 紫外-可见光谱采用 UV-3100 型紫外-分光光度计(Shimadzu, 日本)进行测定; 对电极采用 KW-4A 型台式匀胶机(中国科学院电子研究所)旋涂制

备; 电喷雾装置采用 DW-P303-IACF7 高压电源(东文高压电源有限公司, 中国); 电流-电压( $J$ - $V$ )曲线由 94023A, USA Filter 型太阳能模拟器(Oriel 公司, 美国)在 AM 1.5 G 光照条件下, 用 Keithley 2400 测试得到. 薄膜厚度采用 DektakXT 台阶仪(Bruker, 德国)测定.

### 2.2 材料的合成与表征

CBR-1 的合成: 参照文献[10]的方法合成 CBR-1.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8.18~7.96 (m, 2H), 7.43 (t, 7.2 Hz, 2H), 7.41~7.35 (m, 2H), 7.33 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.30~7.24 (m, 2H), 7.07~6.93 (m, 2H), 5.47 (s, 2H).

CBR-2 的合成: 参照文献[11]的合成方法得到 CBR-2 粗产物. 柱色谱提纯(PE (石油醚):DCM (二氯甲烷) = 5:1), 得淡黄色固体 0.185 g, 收率 34%.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 9.89 (d,  $J$  = 21.4 Hz, 1H), 8.48~7.98 (m, 2H), 7.81~6.96 (m, 14H), 5.91~4.86 (m, 5H).

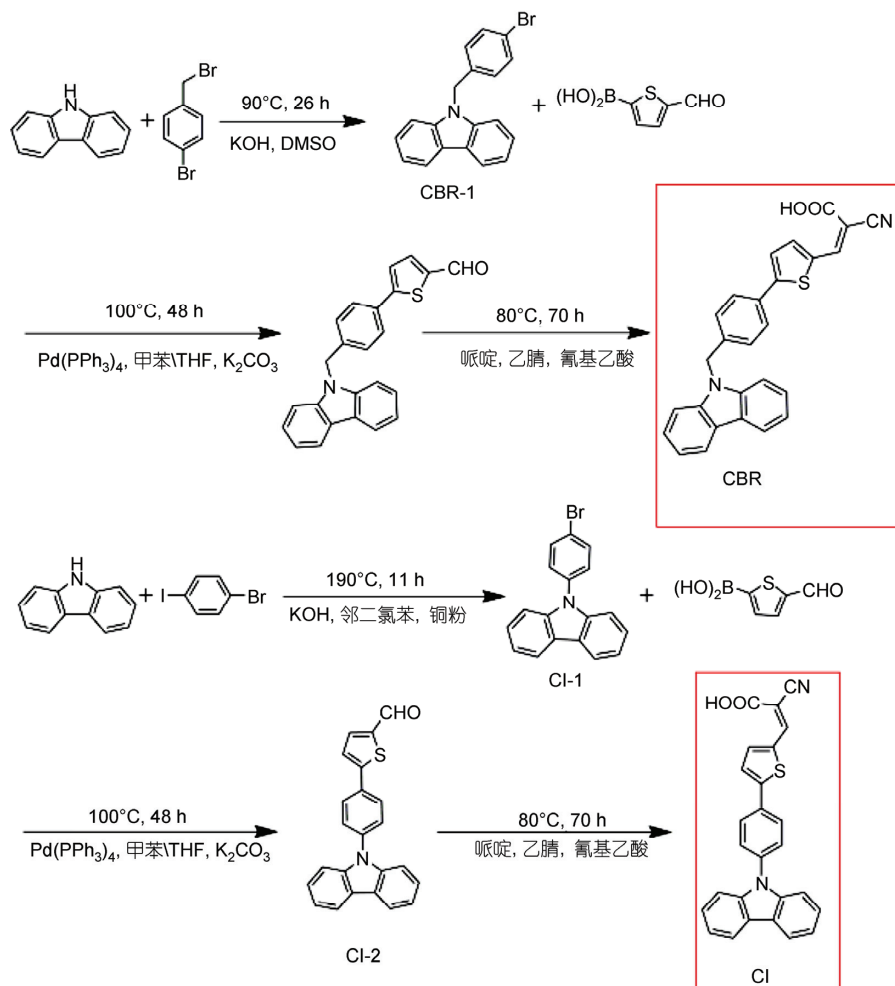


图 1 染料合成路线图

CBR 的合成: 参考文献[11]的合成方法得到 CBR 粗产物, 柱色谱提纯(EA (乙酸乙酯):HAC (乙酸) = 100:1), 得红色固体 CBR, 25 mg, 产率 18%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.27 (s, 1H), 8.13 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.71 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 7.57 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.43 (dd,  $J = 11.2, 4.1$  Hz, 2H), 7.33 (dd,  $J = 12.3, 5.7$  Hz, 4H), 7.18 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 5.55 (s, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.9, 148.4, 141.0, 140.6, 139.3, 139.1, 136.7, 132.4, 128.1, 126.6, 126.4, 125.0, 122.7, 120.8, 119.6, 110.0, 45.7, 34.9, 30.9. HRMS (MALDI-TOF,  $m/z$ )  $[\text{M}]^+$   $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ : 计算值, 434.1084; 实验值, 434.1112.

CI-1 的合成: 参考文献[12]的方法合成 CI-1.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.15 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.80~7.69 (m, 2H), 7.52~7.28 (m, 8H).

CI-2 的合成: 参考文献[11]的合成方法得到 CI-2 粗产物, 柱色谱提纯(PE:DCM = 5:1), 得淡黄色产物 201 mg, 产率 18%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.94 (s, 1H), 8.16 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.92 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.81 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.68 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.55~7.40 (m, 5H), 7.39~7.28 (m, 2H).

CI 的合成: 参考文献[11]的合成方法得到 CI 粗产物. 反应结束后, 反应液里有固体析出, PE 结晶过滤得产物 CI, 118 mg, 产率 69%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.25 (s, 1H), 8.16 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.96~7.89 (m, 2H), 7.68 (t,  $J = 4.9$  Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.50~7.40 (m, 5H), 7.31 (m, 1.4 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.2, 147.3, 140.3, 137.5, 137.4, 136.6, 132.4, 127.9, 127.8, 126.8, 125.5, 123.4, 121.1, 120.8, 119.7, 110.3, 44.1, 22.8, 22.3. HRMS (MALDI-TOF,  $m/z$ )  $[\text{M}]^+$   $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ : 计算值, 420.0927; 实验值, 420.0912.

为了进一步确定材料结构, 采用 IR 进一步证明其是否存在特征官能团(图 2). 由图 2 可知: (1) CBR 和 CI 在  $2000\sim 2500\text{ cm}^{-1}$  存在伸缩振动, 证明结构中有三键存在, 结合材料制备过程, 该三键正是  $\text{C}\equiv\text{N}^{[13]}$ ; (2) 如图中箭头指示, 一方面在  $1720\sim 1715\text{ cm}^{-1}$  处有羧基  $\text{C}=\text{O}$  特征峰存在, 另一方面, 在  $3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$  处有宽、强的伸缩振动, 为羧基中  $\text{O}-\text{H}$  的特征峰, 因此, 分子中有  $-\text{COOH}$  存在<sup>[13]</sup>.

## 2.3 器件制备

### 2.3.1 $\text{TiO}_2$ 电喷雾悬浊液的制备

将 1.1 g P25 粉在玛瑙研钵中研磨 5 min, 同时逐

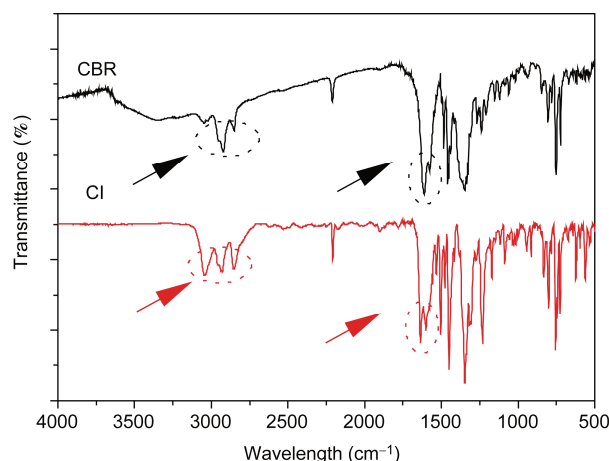


图 2 CBR 和 CI 的红外吸收光谱

滴滴加 5 mL 乙醇, 继续研磨 10 min. 后再加入 7 mL 乙醇研磨 30 min. 然后, 将上述浆料转入球磨罐中球磨, 12 h 后用乙醇稀释成 2.5% 的悬浊液. 将悬浊液超声 6 次, 每次工作时间为 10 s, 间歇时间 5 s, 30 个循环.

### 2.3.2 光阳极的制备

光阳极用电喷雾法制备<sup>[14]</sup>(图 3), 掺氟的  $\text{SnO}_2$  (FTO)玻璃的非导电面用锡纸包住并覆盖到导电面的边缘位置, 然后将 FTO 玻璃板放在基板上, 使喷雾中心对准导电玻璃中央位置. 调节电压以保证电喷雾能够持续稳定的工作. 成膜后的  $\text{TiO}_2$  电极在管式炉  $480^\circ\text{C}$  下烧结 30 min, 升温速率为  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , 然后在  $70^\circ\text{C}$  下, 50 mmol/L 的  $\text{TiCl}_4$  溶液中浸泡 40 min, 经多次去离子水和乙醇冲洗, 再用氮气吹干后  $450^\circ\text{C}$  下烧结 30 min, 在温度降至  $80^\circ\text{C}$  时, 从管式炉中取出电极<sup>[9]</sup>.

### 2.3.3 敏化和共敏化

敏化: 将制备好的  $\text{TiO}_2$  光阳极放在 0.3 mmol/L 的染料中室温下浸泡 30 h. 共敏化: 将制备好的  $\text{TiO}_2$  光阳极浸泡在 0.3 mmol/L 新材料中, 10 h 后取出光阳极, 清洗掉未与  $\text{TiO}_2$  牢固结合的染料分子, 然后再转移至 N719 染料中浸泡 20 h.

### 2.3.4 电池的组装

用乙醇冲洗浸泡过染料的光阳极, 以除去未与  $\text{TiO}_2$  牢固结合的染料分子. 对电极的制备是将 2 mmol/L 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  乙醇溶液旋涂在 FTO 玻璃上, 再在  $420^\circ\text{C}$  下烧结 20 min. 用掺入  $25\text{ }\mu\text{m}$  间隔子的 AB

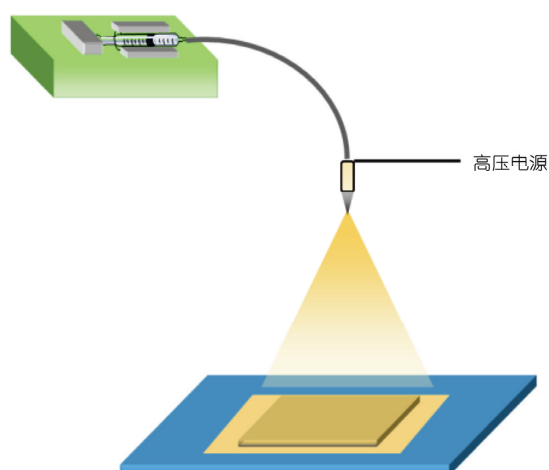


图3 电喷雾示意图

胶封装成三明治结构的电池, 待胶固化后, 在电池空隙中注入电解质. 电极面积为  $0.25 \text{ cm}^2$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 紫外可见吸收光谱图

图4所示为将染料 CBR 和 CI 溶解在二氯甲烷中测得的紫外吸收光谱图. 可以看出, 这两个材料的吸收范围较窄, 且能隙较大, 因此, 单独作为太阳光吸收的活性物质不够理想. 这主要是在在咪唑的 9 号位引入苯基或苄基将导致苯基旋转, 减弱体系的共轭, 使电子从给体到受体之间的传递受阻, 不利于能隙的降低<sup>[11]</sup>. 虽然染料 CBR 和 CI 的吸收范围差别不大, 但后者的吸收强度大幅度提高. 例如, 染料 CBR 在峰位 (377 nm) 处的摩尔消光系数为  $1.15 \times 10^4 \text{ L/(mol cm)}$ , 而染料 CI 在峰位 (387 nm) 处的摩尔消光系数为  $4.2 \times 10^4 \text{ L/(mol cm)}$ , 后者比前者提高了近 4 倍. 这是因为 CBR 结构中多了一个饱和  $\text{CH}_2$  结构, 这不仅使材料分子的刚性变差, 阻碍电子在给体和受体间的转移, 而且使共轭体系被打断, 共轭尺寸减小. 因此, 吸收峰蓝移, 吸光能力下降. 总之, 由于染料 CI 在分子结构上少了一个饱和的  $\text{CH}_2$ , 与 CBR 相比, 其吸收光谱红移, 吸收强度变大, 有利于捕获更多的太阳光. 可以预计, 此材料的 DSSC 应用会有更好的结果.

我们用静电喷雾制备了厚度为  $24 \mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 吸附染料后, 测试了其吸收光谱(图 5). 与染料溶解在 DCM 中的吸收光谱(图 4)相比可知, 其吸收峰均

出现了蓝移, 这可能是去质子化的影响所致<sup>[15]</sup>. 在长波区域, 薄膜的吸收光谱表现出很宽的拖尾峰, 这说明在敏化的  $\text{TiO}_2$  膜中可能存在不同聚集程度的染料  $J$ -聚集态<sup>[15]</sup>.

#### 3.2 DSSC 器件的性能测试

图 6 所示为用 CBR 和 CI 为染料组装成的 DSSC 在 AM 1.5 G 太阳光照下测得的器件  $J$ - $V$  曲线.

CBR 的短路电流( $J_{\text{SC}}$ )为  $2.1 \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压( $V_{\text{OC}}$ )为  $0.68 \text{ V}$ , 填充因子( $FF$ )为  $0.68$ , 所得电池效率为  $1.0\%$ . 同样条件下测得的 CI 电池效率( $\eta$ )明显提高, 达到了  $2.3\%$ ; 短路电流也提高了 2.6 倍, 测试结果见表 1. 由此可以看出, 改变染料结构对器件性能有很大的影响. CI 虽然结构简单, 但平面性较好, 吸光能力较强, 且吸收有明显的红移. 这些因素均利于 DSSC 器件光电转换效率的提高.

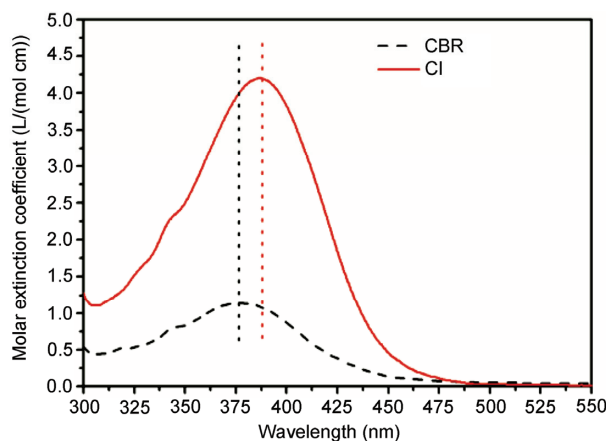
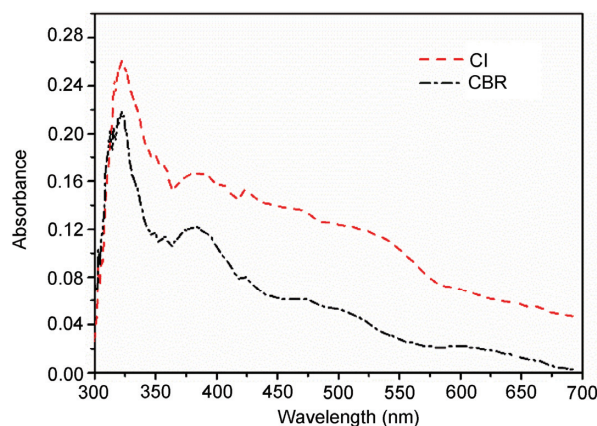


图4 染料 CBR 和 CI 的吸收光谱图. 图中虚线指出峰位

图5 两个染料吸附在  $\text{TiO}_2$  膜上的吸收光谱图



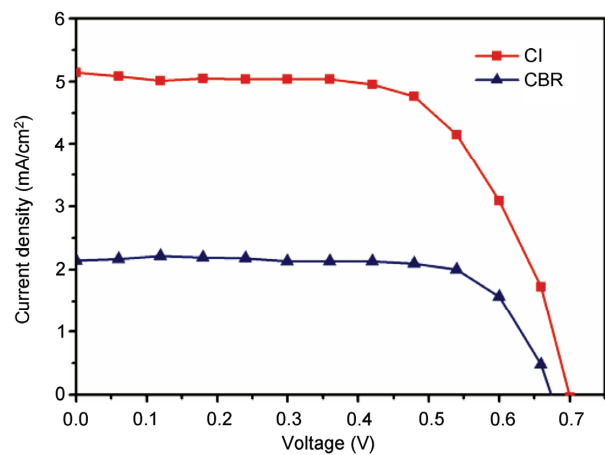


图 6 基于两个染料的 DSSC 的  $J$ - $V$  特性曲线

表 1 基于两个染料的 DSSC 性能测试

| Dye | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (V) | $FF$ | $\eta$ (%) |
|-----|--------------------------------|--------------|------|------------|
| CBR | 2.1                            | 0.68         | 0.68 | 1.0        |
| CI  | 5.4                            | 0.73         | 0.58 | 2.3        |

3.3 共敏化 DSSC 器件性能测试

共敏化是指利用两个或多个具有不同吸收区域或吸收强度的染料,同时对  $TiO_2$  光阳极进行敏化,来制备 DSSC 电池,进而提高电池效率的方法<sup>[16]</sup>. 相比传统染料 N719,本实验的纯有机染料 CBR 和 CI 在 350~450 nm 区域的吸光能力较强,因此,进行了新材料与 N719 共敏化的探索研究(图 7 和表 2). 由图 7 可看出,相比 N719 器件(5.2%),CBR-N719 与 CI-N719 电池的效率有了很大提高,分别为 5.6%和 6.7%; $J_{sc}$  和  $FF$  也均有明显增大,但开路电压略有减小. 器

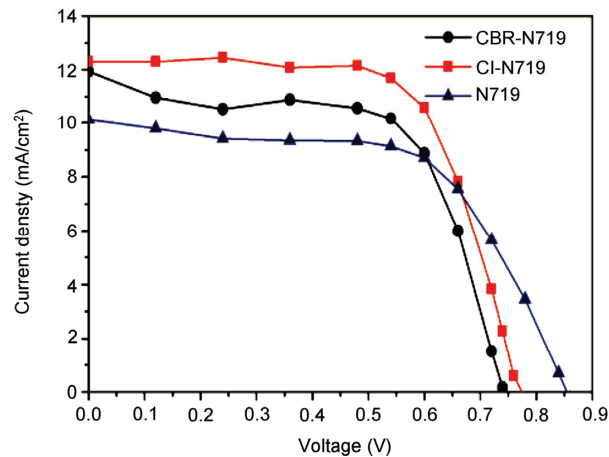


图 7 共敏化 DSSC 的  $J$ - $V$  特性曲线

表 2 共敏化 DSSC 的光电性能

| Dye      | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (V) | $FF$ | $\eta$ (%) |
|----------|--------------------------------|--------------|------|------------|
| N719     | 10.1                           | 0.85         | 0.60 | 5.2        |
| CBR-N719 | 11.9                           | 0.75         | 0.63 | 5.6        |
| CI-N719  | 12.3                           | 0.77         | 0.71 | 6.7        |

件的具体性能参数见表 2.

3.4 吸附量的测定

为了进一步探索材料对 DSSC 器件性能的影响,我们对染料的吸附量进行了测定分析. 取 5.5 mL 染料溶液(乙醇作溶剂)密封,另取相同体积的染料浸泡  $TiO_2$  光阳极密封. 敏化结束后定量稀释,分别测定两个密封瓶中的紫外吸收光谱. 由于初始浓度已知,根据朗格比尔定律(式(1))和紫外吸收,可计算出敏化光阳极后的染料浓度. 已知  $TiO_2$  膜面积和厚度,根据式(2)即可计算出染料在  $TiO_2$  单位面积和厚度下的吸附量(表 3).

$$C = A / (\epsilon l) \quad (1)$$

$$q = (C_0 - C_1)V / (Sd) \quad (2)$$

式中  $q$  为单位面积单位厚度的染料吸附量,  $C_0$  为染料原液的浓度,  $C_1$  为敏化光阳极后的染料浓度,  $V$  为染料体积,  $S$  为  $TiO_2$  的有效面积,  $d$  为  $TiO_2$  膜厚.

需指出的是, N719 吸附量的测定是根据文献[17]报道的减量法,该测试结果与文献报道( $10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup>, 16  $\mu$ m)<sup>[18]</sup>存在一定差别. 该差别主要由以下 3 点导致: (1) N719 在  $TiO_2$  光阳极上存在物理吸附; (2) 系统误差的存在; (3) 制备方法不同,文献[18]中采用刮涂方法制备  $TiO_2$  薄膜,而本研究中则根据静电喷雾法制备  $TiO_2$  薄膜.

由表 3 可以看出,染料 CI 在  $TiO_2$  上的吸附量明显高于染料 CBR. 这应该是基于 CI 电池的短路电流 ( $5.4$  mA/cm<sup>2</sup>) 远远大于 CBR 电池的主要原因之一. 从分子结构上看,与 CBR 相比,CI 虽然结构简单,但其较好的平面性,一方面增加了其在  $TiO_2$  膜上的吸附能力,另一方面也使其吸收能力增强且吸收光谱红移. 这些因素均利于光电转换效率的提高. 由表 3 可知,染料共敏化与单独敏化相比,吸附量基本一致,即相比 N719 器件,共敏化器件在不减少 N719 吸附

表 3 染料在  $TiO_2$  光阳极上的吸附量

| Device                                                    | CBR | CI   | CBR-N719  | CI-N719    | N719 |
|-----------------------------------------------------------|-----|------|-----------|------------|------|
| Dye loading<br>( $10^{-7}$ mol/(cm <sup>2</sup> $\mu$ m)) | 5.2 | 28.7 | 5.0 + 5.3 | 22.0 + 5.5 | 5.2  |

量的同时增加了 CI 或 CBR 的吸附, 增加了对太阳光的吸收, 因此短路电流增加, 电池效率明显提高.

## 4 结论

本工作合成了两个结构简单、不含金属的新型纯有机染料 CBR 和 CI, 并进行了结构表征、DSSC 器件组装以及器件光电性能测试. 由于 CI 结构中少了一个饱和  $\text{CH}_2$  结构, 其分子刚性变好, 共轭长度增加, 电子在分子的 D-A 结构中离域增强. 这一方面导致 CI 吸光能力较强, 另一方面导致吸收光谱红移, 因

此, 相比 CBR, CI 电池性能显著提高. 其中, 器件短路电流提高最明显, 由  $2.1 \text{ mA/cm}^2$  提高到  $5.4 \text{ mA/cm}^2$ ; 器件效率提高了 2.3 倍, 由 1.0% 提高到 2.3%. 此外, 本研究探索了新材料与传统染料 N719 共敏化方法. 共敏化后, 器件效率由 5.2% (N719) 提高到了 5.6% (CBR-N719) 和 6.7% (CI-N719). 由于两个目标染料的吸收峰波长均偏短, 因此, 总体电池效率较低. 今后, 我们的工作将通过延长共轭体系, 以及增加 D 的给电子能力和 A 的吸电子能力等方法, 在不降低材料摩尔消光系数的同时实现吸收峰红移, 使电池效率得到进一步提高.

**致谢** 本工作得到国家自然科学基金(61077021, 61076016)和南京邮电大学基金(NY212076, NY212050)资助, 特此一并致谢.

## 参考文献

- Oregan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- Yella A, Lee HW, Tsao HN, Yi CY, Chandiran AK, Nazeeruddin MK, Diau EWG, Yeh CY, Zakeeruddin SM, Gratzel M. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 2011, 334: 629–634
- (a) Kim BH, Freeman HS. Effects of bis-carbazole based D-pi-A sensitizers on solar energy capture in DSSCs. *Photoch Photobio Sci*, 2013, 12: 421–431; (b) Ren X, Jiang S, Cha M, Zhou G, Wang ZS. Thiophene-bridged double D-pi-A dye for efficient dye-sensitized solar cell. *Chem Mater*, 2012, 24: 3493–3499; (c) Yen YS, Lee CT, Hsu CY, Chou HH, Chen YC, Lin JT. Benzotriazole-containing D-pi-A conjugated organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chem-Asian J*, 2013, 8: 809–816; (d) Ooyama Y, Yamaguchi N, Ohshita J, Harima Y. Development of dye-sensitized solar cells based on D-pi-A pyridinium dye without carboxylic acid moiety as anchoring group. *Electrochemistry*, 2013, 81: 325–327
- Kang SH, Choi IT, Kang MS, Eom YK, Ju MJ, Hong JY, Kang HS, Kim HK. Novel D-pi-A structured porphyrin dyes with diphenylamine derived electron-donating substituents for highly efficient dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3977–3982
- Cui Y, Wu Y, Lu X, Zhang X, Zhou G, Miaphe FB, Zhu W, Wang ZS. Incorporating benzotriazole moiety to construct D-A-pi-A organic sensitizers for solar cells: significant enhancement of open-circuit photovoltage with long alkyl group. *Chem Mater*, 2011, 23: 4394–4401
- Zhang MD, Xie HX, Ju XH, Qin L, Yang QX, Zheng HG, Zhou XF. D-D-pi-A organic dyes containing 4,4'-di(2-thienyl) triphenylamine moiety for efficient dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 634–641
- Grisorio R, Marco LD, Allegretta G, Giannuzzi R, Suranna GP, Manca M, Mastrolilli P, Gigli G. Anchoring stability and photovoltaic properties of new D(-pi-A)<sub>2</sub> dyes for dye-sensitized solar cell applications. *Dyes Pigments*, 2013, 98: 221–231
- (a) Choi IT, Ju MJ, Kang SH, Kang MS, You BS, Hong JY, Eom YK, Song SH, Kim HK. Structural effect of carbazole-based coadsorbents on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9114–9121; (b) Koumura N, Hara K. Development of carbazole dyes for efficient molecular photovoltaics. *Heterocycles*, 2013, 87: 275–301; (c) Pucktye G, Schmaltz B, Tomkeviciene A, Degbia M, Grazulevicius JV, Melhem H, Boucle J, Tran VF. Carbazole-based molecular glasses for efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*, 2013, 233: 86–92
- (a) 吴敬波, 穆丹华, 朱彤珺, 密保秀, 高志强. 静电喷雾法制备高效染料敏化太阳能电池的二氧化钛光阳极. *中国科学: 化学*, 2013, 43: 1–8; (b) Zhao XY, Wang XZ, Lim SL, Qi DC, Wang R, Gao ZQ, Mi BX, Chen ZK, Huang W, Deng WW. Enhancement of the performance of organic solar cells by electrospray deposition with optimal solvent system. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, 121: 119–125
- Feng Y, Shen W, Huang W, Tan W, Lu C, Cui Y, Tian H. New photochromic bithienylethene derivatives containing carbazole. *J Phys Org Chem*, 2007, 20: 968–974
- Liu B, Zhu W, Wang Y, Wu W, Li X, Chen B. Long YT, Xie Y. Modulation of energy levels by donor groups: an effective approach for optimizing the efficiency of zinc-porphyrin based solar cells *J Mater Chem*, 2012, 22: 7434–7444; (b) Wang YQ, Li X, Liu B, Wu WJ, Zhu WH, Xie YS. Porphyrins bearing long alkoxy chains and carbazole for dye-sensitized solar cells: tuning cell performance through an

- ethynylene bridge. *RSC Adv*, 2013, 3: 14780–14790
- 12 Reddy MA, Thomas A, Mallesham G, Sridhar B, Rao VJ, Bhanuprakash K. Synthesis of novel twisted carbazole-quinoxaline derivatives with 1,3,5-benzene core: bipolar molecules as hosts for phosphorescent OLEDs. *Tetrahedron Lett*, 2011, 52: 6942–6947
- 13 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析. 武汉: 武汉大学出版社, 2003
- 14 Han J, Kim H, Kim DY, Jo SM, Jang SY. Water-Soluble polyelectrolyte-grafted multiwalled carbon nanotube thin films for efficient counter electrode of dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 2010, 4: 3503–3509
- 15 Thomas KRJ, Hsu YC, Lin JT, Lee KM, Ho KC, Lai CH, Cheng YM, Chou PT. 2,3-Disubstituted thiophene-based organic dyes for solar cells. *Chem Mater*, 2008, 20: 1830–1840
- 16 (a) Chang J, Lee CP, Kumar D, Chen PW, Lin LY, Thomas KRJ, Ho KC. Co-sensitization promoted light harvesting for organic dye-sensitized solar cells using unsymmetrical squaraine dye and novel pyrenoimidazole-based dye. *J Power Sources*, 2013, 240: 779–785; (b) Wu HP, Ou ZW, Pan TY, Lan CM, Huang WK, Lee HW, Reddy NM, Chen CT, Chao WS, Yeh CY, Diau EWG. Molecular engineering of cocktail co-sensitization for efficient panchromatic porphyrin-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9843–9848
- 17 Wang X, Guo L, Xia PF, Zheng F, Wong MS, Zhu Z. Dye-sensitized solar cells based on organic dyes with naphtho[2,1-b:3,4-b']-dithiophene as the conjugated linker. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13328–13336
- 18 Park SK, Kim C, Kim JH, Bae JY, Han YS. Effects of Mg salt-modified TiO<sub>2</sub> on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Curr Appl Phys*, 2011, 11: S131–S135

## New metal-free organic dye for DSSC devices prepared by electrospray method: synthesis, characterization and device preparation

MU DanHua<sup>1, 2</sup>, LIU Jie<sup>2</sup>, WANG Ting<sup>1</sup>, MI BaoXiu<sup>2\*</sup>, GAO ZhiQiang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Jiangsu Engineering Centre for Flat-Panel Displays & Solid-state Lighting; College of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210046, China

<sup>2</sup> Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays (KLOEID), Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210046, China

\*Corresponding authors (email: iambxmi@njupt.edu.cn; iamzqgao@njupt.edu.cn)

**Abstract:** Two new metal-free organic dyes CBR and CI with carbazole as electron-donor, thiophene as  $\pi$ -conjugated bridge and 2-cyanoacrylic acid as electron-acceptor and anchor group have been designed and synthesized. After characterized by <sup>1</sup>H NMR, MALDI-TOF, IR and absorption, they were used as sensitizers for DSSCs, in which the TiO<sub>2</sub> anode was prepared by electrospray method. Compared with CBR, the DSSC based on CI showed better performances ( $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ ,  $FF$ , and  $\eta$ ). Under AM 1.5 G irradiation, its short circuit current increased nearly 2.6 times, with the power conversion efficiency improving from 1.0% to 2.3%. This is mainly due to the reduction of a CH<sub>2</sub> in the molecular structure, which increased effective conjugation between donor and acceptor, benefiting for the electron transfer from donor to acceptor as well as lowering the material bandgap. Because CBR and CI have stronger absorption in the region of 350–450 nm, they were selected as co-sensitized dye with the conventional dye N719. The power conversion efficiency improved from 5.2% (N719) to 5.6% (CBR-N719) and 6.7% (CI-N719).

**Keywords:** dye, DSSC, electrospray, co-sensitized, metal-free