

2种三聚茛基三芳胺染料的合成及其光伏性能

梁 茂 王旭达 袁 颖 孙 喆 薛 松*

(天津理工大学化学化工学院 天津 300384)

摘 要 以三聚茛基三芳胺为给电子单元,以绕单宁-3-乙酸为受电子单元,设计合成了2种三聚茛基三芳胺染料六乙基三聚茛胺绕丹宁乙酸(MXD8)和六乙基三聚茛胺环氧噻吩绕丹宁乙酸(MXD9)。光学测试表明,该类染料光谱响应范围宽,摩尔吸光系数高。结合2种染料的紫外-可见光谱和循环伏安曲线,确定了染料的电子基态和激发态能级位置。结果表明,2种染料的能级位置符合染料敏化太阳能电池的要求。将它们用作染料敏化太阳能电池中的光敏化剂,在 $AM1.5-100 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ 的光强下, MXD8 敏化电池的开路电压(V_{oc})为 614 mV,短路电流密度(J_{sc})为 $5.76 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,填充因子(FF)为 0.66,总光电转换效率为 2.33%。尽管 MXD9 引入 3,4 乙撑二氧噻吩作为共轭桥,其光电转换效率却较 MXD8 低(1.27%)。阻抗测试表明, MXD9 光电转换效率较低的原因主要是电子更容易复合。该结果表明,电子复合可能与分子共轭体系增大导致极化率增加有关。

关键词 染料敏化太阳能电池,有机染料,光电转换效率,三聚茛

中图分类号:O644; O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)12-1387-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00753

1991年,Grätzel等^[1]研制成功染料敏化太阳能电池(DSSCs)。该类电池制造成本低廉,光电转换效率高,受到各国科研工作者的的高度重视^[2-5]。DSSCs 光电转换效率受到多种因素影响,其中,染料敏化剂的性能至关重要。目前,性能最好的染料敏化剂是钌基多吡啶配合物,光电转换效率超过10%,但其复杂的纯化工艺和所用稀有金属的昂贵价格限制了它的广泛应用。近年来,制备简单、结构多样、容易提纯的有机染料分子代替钌基联吡啶配合物成为了染料敏化剂领域的研究热点^[6-11]。

有机染料一般具有“给体(D)-共轭桥(π)-受体(A)”的结构,通过改变这3个部分的结构,可以有效调节染料的光伏性能。给体(D)的结构主要是以含氮基团为结构单元,例如三苯胺和咔唑等。近年来,功能化三芳胺作为染料的给体单元较三苯胺展现出更好的发展前景^[12-13]。三聚茛具有大的刚性共轭结构,将其引入到三苯胺结构中得到的三聚茛基三芳胺可以有效抑制染料分子的聚集和 DSSCs 中的电子复合^[11,14];绕丹宁-3-乙酸作为强拉电子基团可以有效拓宽光敏染料在可见光区的吸光范围^[13]。目前,所报道的三聚茛基三芳胺染料均采用氰基乙酸作为拉电子基团,采用绕丹宁-3-乙酸作为拉电子基团的三聚茛基光敏染料还未见报道。本研究将三聚茛基团引入到光敏染料的给电子基团当中,设计合成2种三聚茛基三芳胺类光敏染料 MXD8 和 MXD9,用核磁共振氢谱和碳谱进行了结构表征,并对其进行了光伏性能研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

绕单宁-3-乙酸、冰乙酸和醋酸铵均为分析纯试剂;反应原料单醛 **1** 和 **2** 按文献[14]方法合成。

采用 Bruker AV400 型核磁共振仪和 Perkin-Elmer TURBOMASS 质谱仪对染料的结构进行表征。采用日本日立公司 U-3310 型紫外分光光度计和日本日立公司 F-4500 型荧光分光光度计分别进行紫外-可见光谱和荧光光谱的测试。

染料溶液的循环伏安(CV)曲线和太阳能电池的阻抗(EIS)分析由美国普林斯顿应用研究所研制

的 PARSTAT2273 电化学工作站测量。溶液的 CV 测试采用三电极体系,工作电极和辅助电极均为铂片电极,Ag/AgCl 电极为参比电极;电解液为 0.1 mol/L 四丁基高氯酸铵的乙腈溶液。以二茂铁 Fc/Fc^+ 氧化还原可逆电对为内标,得到测试体系与标准氢电极体系之间的校正值。EIS 测试条件为避光,测试频率 100 mHz ~ 100 kHz,振幅 10 mV,偏压 -0.55 V。

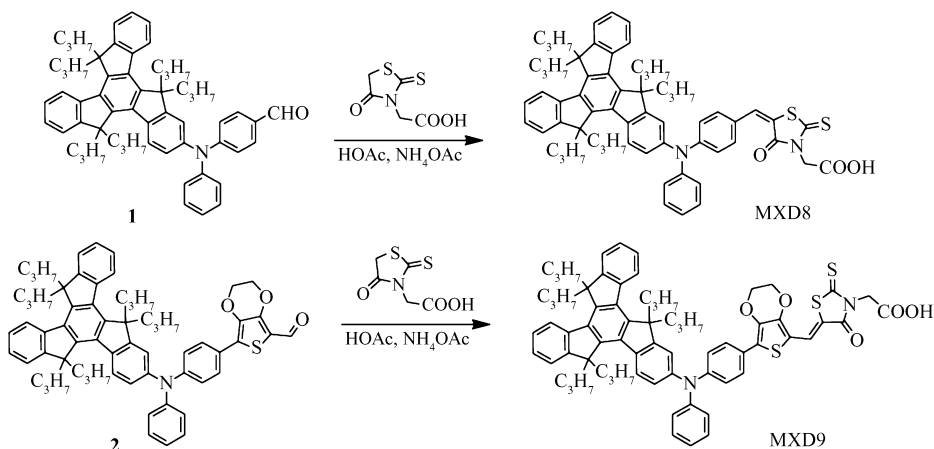
太阳能电池的光伏性能测试采用美国 Oriel 公司 91160-1000 (300 W) 型太阳模拟器、Keithley 2400 数字源表、美国 CROWNTech 公司 QTest 站 2000 光电转换量子效率测量系统。

1.2 染料敏化太阳能电池的制备

染料敏化太阳能电池的制备按文献^[14]方法进行,所制备二氧化钛薄膜电极的厚度约 10 μm 。电解质溶液以乙腈为溶剂,含 0.6 mol/L 1,2-二甲基-3-正丙基咪唑碘盐、0.1 mol/L 碘化锂和 0.05 mol/L 碘。

1.3 染料敏化剂的合成

染料敏化剂 MXD8 和 MXD9 的合成路线如 Scheme 1 所示,具体合成步骤如下。



Scheme 1 Synthesis of organic dyes MXD8 and MXD9

三聚茛基三芳胺类有机染料 MXD8: 在 100 mL 圆底烧瓶中,加入单醛 **1** (300 mg, 0.38 mmol)、绕单宁乙酸 (95 mg, 0.5 mmol)、醋酸铵 (87 mg, 1.13 mmol) 和 10 mL 冰乙酸,回流 6 h。冷却,倒入冰水中,抽滤,水洗,红色沉淀经柱层析(淋洗剂: $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{甲醇}) = 10:1$, $R_f = 0.3$) 分离得到 201.7 mg 三聚茛基三芳胺类有机染料 MXD8,产率 62%。mp 235 ~ 237 $^{\circ}\text{C}$; IR, $\sigma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2 956, 2 928, 2 869, 1 701, 1 577, 1 506, 1 492, 1 482, 1 414, 1 366, 1 326, 1 296, 1 199, 1 183, 1 105, 794, 684, 523, 495, 467; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 0.42 ~ 0.56 (m, 30H), 1.90 ~ 2.08 (m, 6H), 2.84 (m, 6H), 4.79 (s, 2H), 7.06 ~ 7.45 (m, 17H), 7.76 (s, 1H), 8.23 ~ 8.36 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ : 13.70, 13.76, 13.84, 14.50, 14.55, 14.59, 17.29, 17.44, 22.76, 39.14, 39.30, 55.59, 55.62, 55.74, 119.14, 121.22, 122.27, 123.18, 124.64, 125.49, 125.95, 126.37, 129.58, 132.73, 134.02, 136.71, 137.73, 138.21, 138.27, 140.10, 140.26, 144.50, 144.64, 144.71, 144.86, 146.44, 149.99, 153.62, 155.45, 168.97; HRMS (ESI) $\text{C}_{63}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2[\text{M} + \text{H}]^+$ 计算值: 963.339 7, 实验值: 963.336 0。

三聚茛基三芳胺类有机染料 MXD9: MXD9 的合成方法与 MXD8 的合成方法相似,采用单醛 **2** 参加反应,经柱层析(淋洗剂: $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{甲醇}) = 10:1$, $R_f = 0.25$) 分离提纯,产率 60%。mp 245 ~ 248 $^{\circ}\text{C}$; IR, $\sigma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2 956, 2 928, 2 869, 1 710, 1 578, 1 482, 1 444, 1 364, 1 323, 1 279, 1 195, 1 132, 1 080, 750, 695, 595, 495, 473; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 0.42 ~ 0.55 (m, 30H), 1.85 ~ 2.07 (m, 6H), 2.82 (m, 6H), 2.88 (d, 4H), 4.81 (s, 2H), 7.05 ~ 7.63 (m, 17H), 8.02 (s, 1H), 8.26 ~ 8.34 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz), δ : 13.68, 13.72, 13.80, 14.48, 14.54, 17.29, 17.43, 18.37, 22.75, 31.60, 36.65, 39.28, 39.39, 55.57, 55.62, 55.70, 58.48, 64.64, 67.96, 118.43, 122.29, 122.58, 123.61, 124.64, 124.97, 125.39, 126.01, 126.33, 129.38, 137.90, 138.18, 138.25, 140.18, 140.30, 144.36, 144.45, 144.78, 145.42, 147.13, 153.59, 153.67, 155.30, 162.95; HRMS (ESI) $\text{C}_{69}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_3[\text{M} + \text{H}]^+$ 计算值: 1 103.499 5, 实验值: 1 103.496 5。

2 结果与讨论

2.1 染料的光谱特性

图 1 为染料在二氯甲烷溶液中的紫外可见吸收光谱(UV-Vis),它反映了染料对太阳光的吸收能力。从图 1 可以看到,MXD8 和 MXD9 在 400 ~ 700 nm 之间有一强吸收峰。MXD8 的最大吸收峰出现在 495 nm,归属为分子内由三芳胺供电子部分向氰基乙酸吸电子部分的电荷转移(ICT 跃迁);MXD9 与 MXD8 相比,最大吸收峰发生明显的红移,出现在 538 nm,这是由于 MXD9 中含有环氧噻吩作为共轭桥,增大了染料分子的共轭体系。MXD8 和 MXD9 在 250 ~ 350 nm 之间的吸收峰相似,归属为三聚茛基三芳胺的电子跃迁。MXD8 和 MXD9 在最大吸收峰的摩尔消光系数分别为 $6.5 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 和 $6.8 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。以上结果表明,这 2 种染料分子具有良好的光捕获能力,具备了作为染料敏化剂所必需的光谱条件。MXD8 和 MXD9 染料溶液的荧光测试采用 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的二氯甲烷溶液,2 种染料的最大荧光发射波长分别位于 619 和 655 nm。

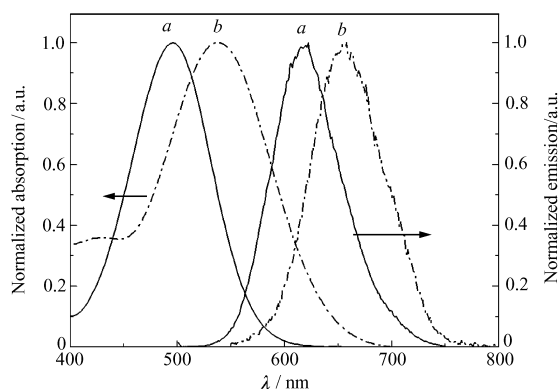


图 1 染料 MXD8(a) 和 MXD9(b) 的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

Fig. 1 UV-Vis absorption spectra and emission spectra of MXD8(a) and MXD9(b)

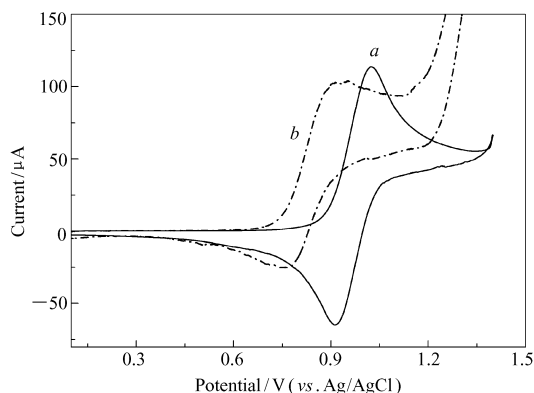


图 2 染料 MXD8(a) 和 MXD9(b) 的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of MXD8(a) and MXD9(b)

2.2 染料的电化学特性

作为染料敏化太阳能电池的光敏染料,其氧化/还原电位需满足相应要求。即染料的激发态还原电位 $E(S^*/S^+)$ 必须高于二氧化钛的导带的能级 (E_{CB} , -0.5 V vs NHE),激发态的电子才能有效注入到半导体的导带;而染料的基态氧化电位 $E(S/S^+)$ 需低于电解质中 I_3^-/I^- 电对的氧化还原电位 (0.4 V vs NHE),这样失去电子的氧化态染料分子才能得到电子而再生。如图 2 所示, $E(S/S^+)$ 可以通过电化学循环伏安测试得到,循环伏安曲线中第一个氧化峰即 $E(S/S^+)$,实验测得的氧化还原电位数据是相对于 $Ag/AgCl$ 参比电极的,然后将其换算为相对于标准氢电极(NHE)的电位。 $E(S^*/S^+)$ 可以通过求算染料分子的跃迁能(E_{0-0})得到: $E(S^*/S^+) = E(S/S^+) - E_{0-0}$,其中 $E_{0-0} = 1240/\lambda_{int}$, λ_{int} 是归一化吸收光谱和荧光光谱交点对应的波长^[15]。经过测试和计算,得到染料 MXD8 和 MXD9 的 E_{0-0} 分别为 2.20 和 2.03 eV; $E(S/S^+)$ 分别为 1.10 和 0.97 V; $E(S^*/S^+)$ 分别为 -1.10 和 -1.06 V 。由此可见,染料 MXD8 和 MXD9 的基态和激发态的氧化还原电位均满足染料敏化太阳能电池应用的基本要求。

2.3 染料分子的量化计算

为了深入了解染料分子的几何构型、电子结构和光学性质,使用 Gaussian 03 对染料分子进行了结构优化,计算所用基组为 B3LYP/6-31G(d);并采用 TDDFT(含时密度泛函)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。图 3 为 MXD8 和 MXD9 的前线分子轨道(最高电子占有轨道, HOMO;最低电子非占有轨道, LUMO),它们的前线分子轨道结构是十分相似。基态时电子布居于整个分子当中,其中大部分分布于三聚茛基三芳胺;激发态时电子布居于分子中的共轭桥和绕丹宁环。值得注意的是,激发态时电子并未布居于绕丹宁乙酸中的羧酸部分,表明电子的转移在这里受到阻碍,从而

降低染料分子的电子注入效率^[16];另外,2 种染料分子的 HOMO 和 LUMO 能级分离,说明 HOMO-LUMO 的跃迁是电子转移跃迁^[17]。TDDFT 的计算结果表明,染料分子的最大吸收峰正是源于 HOMO 到 LUMO 的电子跃迁(表 1)。

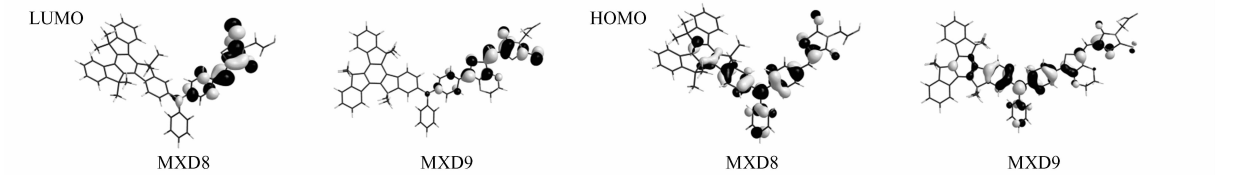


图 3 染料 MXD8 和 MXD9 的 HOMO 和 LUMO 分子轨道

Fig. 3 Molecular orbitals of the HOMO and LUMO for MXD8 and MXD9

表 1 染料 MXD8 and MXD9 的最强吸收谱线的激发能、波长和振动强度^a
Table 1 Vertical excitation energies, wavelengths, and oscillator strengths of absorption spectra for the MXD8 and MXD9 ^a

Dyes	State	Assignment	$E_{\text{ex}}/\text{eV}(\text{nm})$	f
MXD8	1	H→L(0.86)	2.53(489)	0.76
	4	H-2→L(0.90)	3.21(386)	0.27
	5	H→L+1(0.82)	3.51(352)	0.35
MXD9	1	H→L(0.86)	2.16(574)	1.07
	2	H-1→L(0.82)	2.76(447)	0.55
	8	H→L+2(0.76)	3.49(355)	0.27

^a. incorporating the optimized model at the B3LYP/6-31G(d) level in vacuo; assignment; primary contribute for electronic transition, E_{ex} : vertical excitation energy, f :oscillator strength; H;HOMO, L;LUMO.

2.4 太阳能电池的光电化学特性

在 400 ~ 800 nm 范围内,采集单色光辐照度以及电池的电流 I ,得到单色光转化效率 IPCE,见图 4 中插图。MXD8 和 MXD9 的 IPCE 曲线主要分布在 400 ~ 600 nm 之间,这与 2 种染料敏化的 TiO_2 电极的吸收光谱基本是一致的。MXD8 在 400 ~ 500 nm 之间有一平台,IPCE 最大值为 54%,在 500 nm 后,IPCE 很快衰减;MXD9 的光电响应范围较 MXD8 更宽,这是由于 MXD9 具有更宽的光谱响应范围,但是其 IPCE 最大值相对较低,为 43%。

在 $\text{AM1.5-100} \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ 的模拟太阳光下,2 种染料敏化的太阳能电池的电流密度-电压曲线如图 4 所示。基于 MXD8 的太阳能电池的短路电流 (J_{sc}) 达到 $5.76 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,开路电压 (V_{oc}) 为 614 mV,填充因子 FF 为 0.66,总光电转换效率 (η) 为 2.33%。MXD9 敏化太阳能电池的 J_{sc} 为 $5.31 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,其 V_{oc} 相对 MXD8 降低较多,为 492 mV,总光电转换效率为 1.72%。在同样条件下,采用钌基染料 N719 作为光敏剂,其敏化太阳能电池的 J_{sc} 为 $14.2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, V_{oc} 为 714 mV,FF 为 0.63,总光电转换效率为 6.39%。

MXD9 的光电转换效率较 MXD8 低,主要原因是其开路电压较低。DSSCs 中的电子复合是影响电池开路电压的主要因素之一:电子复合将降低电荷密度(n),从而降低 DSSCs 的开路电压^[18]。DSSCs 中的电子复合也可以通过电化学交流阻抗 (EIS) 测试表征,如图 5 所示,低频区域的半圆代表 TiO_2 /染料/电解液界面之间的界面电荷转移阻抗 (R_{ct})。从图 5 可以看出,MXD9 敏化太阳能电池的 R_{ct} 值较 MXD8 的值小,说明 I_3^- 离子更易穿越 MXD9 染料层,与注入到 TiO_2 表面的电子复合,从而缩短电子寿命,降低

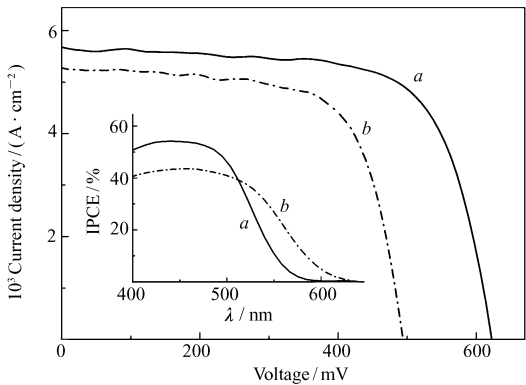


图 4 染料 MXD8(a) 和 MXD9(b) 敏化电池的电流-电压曲线(J - V)和 IPCE 光谱(插图)

Fig. 4 Photocurrent density-voltage (J - V) curves and IPCE spectra(inset) of DSSCs based on MXD8(a) and MXD9(b)

开路电压。

此外,也注意到 DSSCs 中的电解液与染料分子的相互作用也可能对电子复合产生影响,量化计算的结果表明,MXD8 和 MXD9 的分子极化率分别为 105×10^{-24} 和 $140 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 。MXD9 的共轭体系较 MXD8 大,分子极化率更大,可能与电解液当中的 I_3^- 离子产生较强的相互作用,使染料层周围的 I_3^- 离子浓度增加,从而增加电子复合的几率。

从光学表征结果来看,环氧噻吩共轭桥的引入使 MXD9 吸收光谱红移,摩尔吸光系数增加,有利于提高光捕获效率。另外,环氧噻吩的高电荷密度和平面化特征均有利于提高染料的短路电流密度。但从实验结果来看,MXD9 的光电流低于预期,表明 MXD9 的电子注入效率受电子复合的严重影响^[19]。

3 结 论

设计合成 2 种含三聚茛基三芳胺的光敏染料,并研究其光、电化学性质和光伏性能。结果表明,2 种染料具有宽的光谱响应范围和高摩尔吸光系数;其氧化还原电位满足染料光敏剂的要求;MXD8 和 MXD9 敏化的太阳能电池在 $\text{AM1.5-}100 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ 的光强下,总光电转换效率分别达到 2.3% 和 1.7%。综合来看,三聚茛基三芳胺是一个良好的供电基团,可应用于光敏染料的设计与合成。

参 考 文 献

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO_2 Films[J]. *Nature*, 1991, **353**:737-739.
- [2] LIANG Mao, TAO Zhanliang, CHEN Jun. Sensitizers of Dye-sensitized Solar Cell[J]. *Chem Online*, 2005, **12**:889-896 (in Chinese).
梁茂,陶占良,陈军. 染料敏化太阳能电池中的敏化剂[J]. 化学通报, 2005, **12**:889-896.
- [3] KONG Fantai, DAI Songyuan. Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Prog Chem*, 2006, **18**:1409-1424 (in Chinese).
孔凡太,戴松元. 染料敏化太阳能电池研究进展[J]. 化学进展, 2006, **18**:1409-1424.
- [4] Mishra A, Fischer M K R, Bäuerle P. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**:2474-2499.
- [5] WANG Kongjia, DAI Songyuan. Sensitizers of Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Physics*, 2007, **36**:853-861 (in Chinese).
王孔嘉,戴松元. 染料敏化太阳能电池及其进展[J]. 物理, 2007, **36**:853-861.
- [6] ZHAN Weishen, PAN Shi, LI Yuanzuo, et al. A Comparison of Indoline Dyes as Photosensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Acta Phy-Chim Sin*, 2009, **25**:2087-2092 (in Chinese).
詹卫伸,潘石,李源作,等. 二氢吡啶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**:2087-2092.
- [7] Tian H N, Yang X, Pan J, et al. A Triphenylamine Dye Model for the Study of Intramolecular Energy Transfer and Charge Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, **18**:3461-3468.
- [8] Yao Q H, Shan L, Li F Y, et al. An Expanded Conjugation Photosensitizer with Two Different Adsorbing Groups for Solar Cells[J]. *New J Chem*, 2003, **27**:1277-1283.
- [9] Zeng W D, Cao Y M, Bai Y, et al. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks[J]. *Chem Mater*, 2010, **22**:1915-1925.
- [10] Zhang F, Luo Y H, Song J S, et al. Triphenylamine-based Dyes for Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Dyes Pigm*, 2009, **81**:224-230.
- [11] Lu M, Liang M, Han H Y, et al. Organic Dyes Incorporating Bis-hexapropyltruxeneamino Moiety for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(1):274-281.

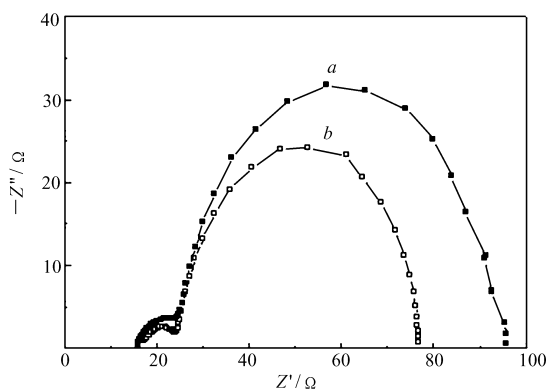


图 5 基于 MXD8(a) 和 MXD9(b) 敏化的太阳能电池的 EIS 图

Fig. 5 EIS for DSSCs based on the MXD8 (a) and MXD9 (b)

- [12] Ning Z J, Tian H. Triarylamine: A Promising Core Unit for Efficient Photovoltaic Materials[J]. *Chem Commun*, 2009; 5483-5495.
- [13] SONG Xiaorui, WANG Xuesong, ZHANG Baowen. D- π -A Type Organic Photosensitizers with Aromatic Amine as Electron-Donating Group-Application in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Prog Chem*, 2008, **20**:1524-1533 (in Chinese).
宋晓睿, 王雪松, 张宝文. 以芳胺为电子给体的 D- π -A 有机光敏染料-染料敏化太阳电池中的应用[J]. *化学进展*, 2008, **20**:1524-1533.
- [14] Liang M, Lu M, Wang Q L, *et al.* Efficient Dye-sensitized Solar Cells with Triarylamine Organic Dyes Featuring Functionalized-Truxene Unit[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**:1657-1664.
- [15] Nazeeruddin M K, Kay A, Grätzel M. Conversion of Light to Electricity by *cis*-X₂ Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**:6382-6390.
- [16] Wiberg J, Marinado T, Hagberg D P, *et al.* Effect of Anchoring Group on Electron Injection and Recombination Dynamics in Organic Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**:3881-3886.
- [17] Lemaire V, Steel M, Beljonne D, *et al.* Photoinduced Charge Generation and Recombination Dynamics in Model Donor/Acceptor Pairs for Organic Solar Cell Applications: A Full Quantum-Chemical Treatment[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 6077-6086.
- [18] Usami A, Seki S, Mita Y, *et al.* Temperature Dependence of Open-circuit Voltage in Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, **93**:840-842.
- [19] Marinado T, Hagberg D P, Hedlund M, *et al.* Rhodanine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Spectroscopy, Energy Levels and Photovoltaic Performance[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, **11**:133-141.

Synthesis and Photovoltaic Performance of Two Triarylamine Organic Dyes Based on Truxene

LIANG Mao, WANG Xuda, YUAN Ying, SUN Zhe, XUE Song*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384)

Abstract The synthesis, characterization, and photovoltaic performance of two new organic dyes, hexapropyltruxeneamino-rhodanine-3-acetic acid(MXD8) and hexapropyltruxeneamino-3,4-ethylenedioxythiophene-rhodanine-3-acetic acid(MXD9), were reported. The two dyes contain truxene-based triarylamine as electron donor and a rhodanine-3-acetic acid as electron acceptor. It is found that the two dyes exhibit broad absorption and high molar absorption coefficients. The ground and the excited state levels of the two dyes were determined by using the cyclic voltammetry and the optical absorption spectroscopy. The results show the HOMO and LUMO levels of two dyes are suitable for dye-sensitized solar cells. The dyes were applied into nanocrystalline TiO₂ dye-sensitized solar cells through standard operations. Under simulated AM 1.5 irradiation ($100 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$), MXD8 sensitized cell afforded a short-circuit photocurrent density(J_{SC}) of $5.76 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, an open-circuit voltage(V_{OC}) of 614 mV, and a fill factor(FF) of 0.66, corresponding to an overall conversion efficiency(η) of 2.33%. In contrast, though 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT) unit was introduced as the π -bridge, MXD9 sensitized cell gave a lower efficiency of 1.72%. A significantly larger extent of charge recombination between the injection electron and I₂ and/or I₃⁻ acceptor species was found for MXD9 dyes than MXD8 dyes based on the electrochemical impedance spectroscopy measurements, consequently, leading to a lower efficiency. These results suggest that the charge recombination may be correlated to the increased polarizability of the larger truxene-based triarylamine dyes. From our findings, we propose that the functionalized-truxene is a promising donor unit for the future development of organic sensitizers.

Keywords dye-sensitized solar cell, organic dyes, power conversion efficiency, truxene