

染料敏化太阳能电池用钌系光敏化剂研究进展

韩 旭, 李 杰, 晏彩先, 常桥稳*, 刘伟平
(昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘 要: 钌系光敏化剂作为染料敏化太阳能电池(DSSC)敏化剂组件中最重要光敏化剂之一, 近年来受到国内外研究人员的重视及研究。其中, 以羧酸联吡啶钌配合物为光敏化剂的 DSSC 器件表现出最好的综合性能。简要介绍了钌系光敏剂的结构, 以及其性能的主要影响因素。按照各个光敏化剂的结构, 分别阐述了固定配体(含羧基、磺酸基等)和辅助配体(二联吡啶衍生物等)对钌系光敏化剂综合性能的影响, 同时给出了对应的各类光敏化剂最新研究进展。

关键词: 染料敏化太阳能电池; 联吡啶钌配合物; 光电性能

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0087-11

Recent Research Progress of Ruthenium Sensitizers for Dye-sensitized Solar Cells

HAN Xu, LI Jie, YAN Caixian, CHANG Qiaowen*, LIU Weiping
(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Ruthenium complexes, as one kind of the most important sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs), have attracted much attention in recent years, and important progress has been made. Bipyridyl ruthenium complexes display excellent performance and are being used as sensitizers for DSSCs. In this paper, the effects of the anchoring groups and ancillary ligands on both the photoelectric properties and IPCE of ruthenium complexes are summarized, and several commercialized Ru-based sensitizers with high stability and great efficiency are described. Some new developments are also introduced.

Key words: dye-sensitized solar cells (DSSCs); bipyridyl ruthenium complexes; photoelectric properties

染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, 简称 DSSC)以其相对较低的生产成本、较简单的制备工艺以及制备过程无污染等优点在太阳能电池研究领域占据着重要地位, 作为该类电池中核心组件之一的敏化染料也被越来越多的科研工作者所重视及研究。现阶段, 该类电池用光敏化剂主要有钌系光敏化剂、有机染料以及其他过渡金属染料等, 其中钌系光敏化剂以其热稳定性高、化学稳定性好、光谱响应范围宽等优点被广泛研究与应用。1985 年, Esilvestro 等人^[1]把多联吡啶钌引入染料敏化太阳能电池, 钌系光敏化剂开始进入人们的视线。1991 年, O'Regan 等人^[2]将联吡啶钌型光敏化剂吸附于

10 μm 厚的多孔 TiO_2 纳米层上面, 取得了巨大突破, 制备的染料敏化太阳能电池的光电转化效率(IPCE)接近 100%, 同时, 在 AM 1.5 模拟太阳光测试下, 电流密度(J_{sc})达到了 $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 能量转换效率也超过了 7%, 染料敏化太阳能电池的发展迎来春天。同其他类型染料敏化剂相比, 钌系光敏化剂有以下几类优势: 首先, 该类光敏化剂有着很好的热稳定性与化学稳定性^[3-4]; 其次, 该类染料有着较高的能量转换效率, 多种钌系光敏化剂在 TiO_2 纳米晶电极上均取得了 10%以上的能量转换效率^[3, 5-11]; 最后, 该类光敏化剂较其他敏化剂而言, 制备工艺也相对简单, 其优异的综合性能也使得该类染料成为目前

收稿日期: 2018-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21861023) 云南省应用基础研究项目(2017FB141、2017FD212)。

第一作者: 韩 旭, 男, 硕士研究生, 研究方向: 铂族金属光电转换材料。E-mail: 1107914746@qq.com

*通讯作者: 常桥稳, 男, 硕士, 正高级工程师, 研究方向: 铂族金属功能配合物。E-mail: changqiaowen@126.com

工业化染料敏化太阳能电池生产使用的主要光敏化剂材料。

虽然钌系光敏剂被认为是一类具有很大发展潜力的光敏化剂材料,但是其自身也有很多亟待解决的问题。首先,虽然 20 世纪 90 年代起钌系光敏化剂在 TiO_2 纳米晶电极上取得了超过 10% 的光电转换效率。但是该转换效率因为各种原因并没有取得较大突破,到目前为止未超过 13%,且与传统的硅基太阳能电池(单晶硅太阳能电池光电转换效率已达 25% 以上^[12-13])以及近期发展较迅速的钙钛矿太阳能电池(光电转换效率已达 20% 以上^[14-15])相比处于劣势;其次,该类染料的电子给体一般为硫氰酸配体,该结构的特征制约了钌系光敏剂的稳定性,到目前为止科研工作者并没有找到合适的硫氰酸配体的替代品来改善染料的这一缺点。所以,如何在结构上对该类染料敏化剂材料进行修饰使其接近甚至达到理想状态下的能量转换效率,改善该材料的稳定性,推进其产业化发展,是目前钌系光敏剂研究的重点。

本文简要介绍钌系光敏化剂的结构及其性能因素,并对各类不同钌系光敏化剂的研究现状进行综述,对该类光敏化剂未来发展进行展望。

1 钌系光敏剂研究概况

染料是 DSSC 中非常重要的一个结构,极大地影响着 DSSC 对光的利用效率。作为太阳能电池核心成分的半导体氧化物的禁带宽度较宽,仅能吸收紫外光(占太阳光的一少部分)作为激发光形成电子空穴对。而光敏化剂的加入则可以将此类太阳能电池的吸收光谱拓宽至可见光甚至近红外区,从而极大的提高太阳能电池的光电转换效率。理想的光敏化剂应该具备以下几个特点:1) 拥有良好的光吸收能力,能够吸收波长小于 920 nm 的所有光;2) 应当含有表面固定基团(如羧基、磷酸基、磺酸基等)以便使染料牢固地吸附在光阳极表面;3) 染料吸收光子后受激电子扩散到氧化物导带的量子效率要高;4) 染料 LUMO 能级要与氧化物导带能级相匹配以减少激发态电子传递过程中的能量消耗;5) 染料 HOMO 能级要与电解液费米能级相匹配以接受电子再生;6) 染料应该有足够好的稳定性(经受 10^8 次循环后综合性能不会有很明显的下降)使得所制备的 DSSC 器件能够长时间稳定工作。

目前常用的光敏染料有无机染料敏化剂和有机

染料敏化剂。近期,以卟啉分子作为光敏化剂的染料敏化太阳能电池将光电转换效率提高到 13%^[16],这也是目前染料敏化太阳能电池已知的最高光电转化效率。此外,成本相对低廉的有机染料敏化剂也引起科研工作者的重视,但其在太阳能电池中相对较差的稳定性成为该类材料进一步发展的瓶颈。

钌系光敏化剂是研究最早的一类 DSSC 光敏化剂材料,也是目前综合性能最好的一类光敏化剂材料。1993 年, Nazeeruddin 等^[5]将一系列 $\text{cis-Ru}(\text{dcbyp})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , CN^- , SCN^-)作为光敏化剂在 TiO_2 纳米晶电极上取得了不错效果,尤其是 $\text{cis-Ru}(\text{dcbyp})_2(\text{SCN})_2$ (俗称 N3 染料)首次将 DSSC 光电转换效率提高到 10% 以上,并且该染料在 480~600 nm 的波长范围内 IPCE 超过了 80%。2005 年, Nazeeruddin 等^[6]将四丁基铵引入 N3 染料中合成一类新型 N719 型染料,进一步提高了该类染料的转换效率。而 N3 和 N719 两类染料也常被用作标准染料同其他新型染料作比较研究,同时这两类染料也常被用作 DSSC 机理及动力学研究标准染料。1997 年, Nazeeruddin 等^[17]将三联吡啶羧酸基团引入钌系光敏剂,合成出了黑染料系列的钌配合物,将染料的吸收光谱扩宽至 920 nm 的近红外区域。2001 年,该小组^[7]又合成一系列的黑染料光敏化剂,进一步提高了该类材料性能。之后钌系光敏化剂的研究,主要以 N3、N719 型染料(即二联吡啶系列钌染料)和黑染料(三联吡啶系列钌染料)为基础,在此基础上对各个基团进行改性,来寻找高效稳定的光敏剂材料。

2 钌染料固定配体的选择

钌系光敏化剂的结构主要包括 3 个部分:固定联吡啶配体、辅助配体以及电子给体。固定配体一般含有羧基、磷酸基、磺酸基等基团以便能够吸附在 TiO_2 表面。其中,带有羧酸基团的联吡啶固定基团在钌系光敏化剂表现出较好的综合性能,使其成为目前钌系染料中最常用的固定基团。

2.1 含羧基固定基团的钌系光敏剂

该类染料敏化剂是 DSSC 中研究最早的一类光敏化剂。由于羧基基团的存在使得该类染料能够在 TiO_2 表面很好的吸附,从而使得该类染料有着比较好的综合性能。一般来讲,羧基与 TiO_2 表面吸附的形式有很多种可能(如图 1),染料种类的不同,体系 pH 的不同以及 TiO_2 制备方式的不同都会影响羧基

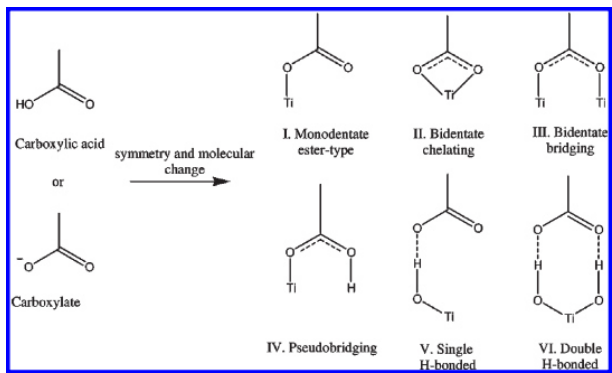


图 1 羧基与 TiO₂ 表面吸附的形式

Fig.1 Adsorption form between carboxyl groups and TiO₂

与 TiO₂ 的连接方式^[18-19]。Falaras^[20]和 Finnie 等^[21]分别报道了 N719 与 N3 同 TiO₂ 表面的结合方式，他们均利用 COO⁻ 的拉伸带的分裂来辨别可能的配位方式，从而判断羧基与 TiO₂ 的联结方式包括桥连与双齿配位这 2 种方式。

Nazeeruddin 等^[22]利用单反射红外光谱研究了 N3、N719、N712 三类钌光敏化剂羧基在 TiO₂ 表面的吸附形式和数量，发现 N3 中并不是所有的羧基都会参与 TiO₂ 的结合，只是与 SCN 基团反式结构的 2 个羧基与 TiO₂ 形成桥连结构。León 等人^[23]通过一系列的 SERRS、SERS、FTIR、ATRFTIR 等检

测手段发现 COO⁻ 与 TiO₂ 通过桥连与二齿配位 2 种方式进行连接。Kador 等^[24]通过拉曼及红外光谱分析，提出了 N719 染料中羧基基团与 TiO₂ 可能的结合方式有氢键结合、双齿结合以及双齿桥连形式结合(如图 1)。Lee 等^[18]通过光谱方法研究了锐钛矿 TiO₂ 纳米晶表面与 N719 染料的结合方式，指出 N719 中 2 个羧基一部分通过双齿桥连的方式与 TiO₂ 表面结合，另外一部分则是通过氢键的方式与 TiO₂ 表面结合。

由于含羧基基团的染料能够很好地吸附在 TiO₂ 表面，使得以该类型染料为基础的 DSSC 表现出比较优异的性能(如表 1 所列)。一般情况下该类固定基团结构为 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸，如性能较好的 N3、黑染料以及 CYC 系列等。

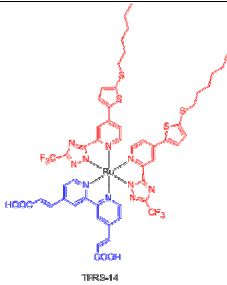
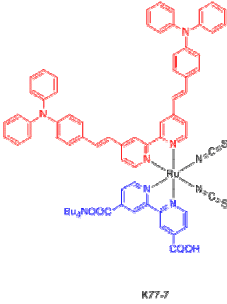
自 Nazeeruddin 等人^[6]将联吡啶羧基去质子化(例如加入四丁基氢氧化铵(TBA)等)，以提高羧基附近电子密度，从而适度提高 HOMO-LUMO 带隙，合成光电转换效率较高的黑染料、N719 以及 N621 以来，科学研究者开始对羧基固定基团进行修饰，相继在所合成的光敏剂中加入 TBA 基团对羧基进行去质子化处理，取得了不错的效果^[25]。在羧基与吡啶环之间插入双键，获得了相对较高的摩尔消光系数的钌染料，也取得了不错的效果。

表 1 羧基修饰钌系光敏剂结构及其 DSSCs 器件性能(AM 1.5)

Tab.1 The structure of Ru sensitizers containing carboxyl groups as the anchor and their performance in DSSCs (AM 1.5)

Dye	Structure	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$\eta/\%$	Abs (ϵ)/ ($10^3 \text{ m}^2/\text{mol}$)	IPCE/%	Ref.
N719		17.73	846	11.18	1.40 (532 nm)	85	[6]
Black dye (TBA)		20.9	736	11.18	0.75 (605 nm)	80	[7]
K60+DPA		16.85	730.09	8.44	1.86 (547 nm)	85	[26]
CYC-B5		20.1	680	8.71	2.51 (562 nm)	85.1	[27]

续表 1 (Tab.1 continued)

Dye	Structure	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$\eta/\%$	Abs (ϵ)/ ($10^3 \text{ m}^2/\text{mol}$)	IPCE/%	Ref.
TFRS-14		16.4	770	9.02	2.17 (521 nm)	77	[28]
K77-7		19.79	776	10.1	1.40 (533 nm)	—	[25]

2.2 含磷酸基固定基团的钌系光敏剂

含磷酸基团的固定基团是除含羧基固定基团外被研究和使用最多的一类 DSSC 锚定基团。磷酸基锚定基团在金属氧化物表面能够稳定的吸附，其吸附强度也要比相应的羧基锚定基团更强^[29-30]。但是磷酸基团与 TiO₂ 组成的体系由于构型的差异其电荷转移速率要明显低于相应的羧基体系^[31]。磷酸基团与 TiO₂ 表面结合的方式一般为二齿结合的方式(如图 2 所示)^[29, 32-34]，即形成 P-O-M 形式的共价键。

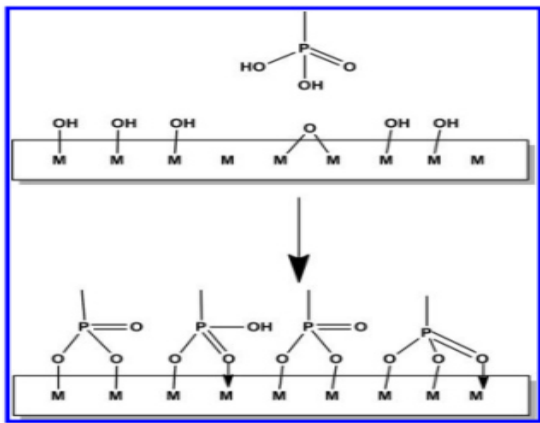


图 2 磷酸基团与 TiO₂ 表面吸附的形式

Fig.2 Adsorption form between phosphate and TiO₂

Norris 等^[35-37]研究了含不同磷酸基团个数的钌配合物(如图 3)，发现由于磷酸基团与 TiO₂ 表面强烈的吸附作用使得在染料分子结构中加入更多磷酸基团，对其在 TiO₂ 表面吸附强度的提升较小。磷酸基团的增加反而降低了 TiO₂ 表面的电子注入产率。

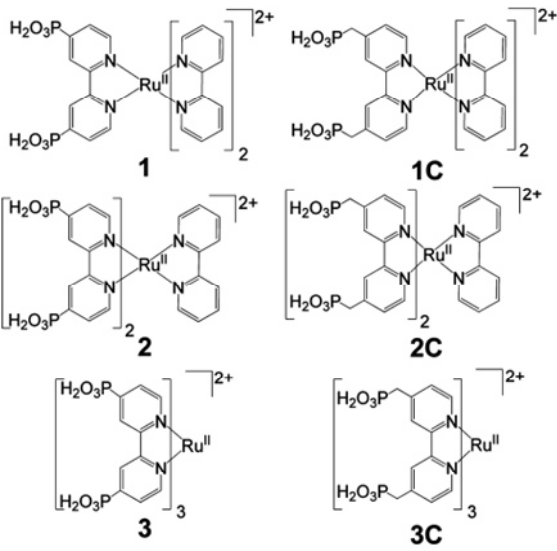
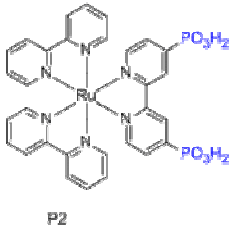
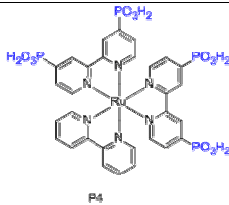
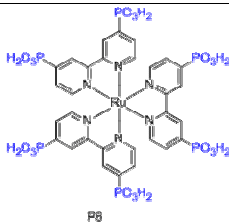
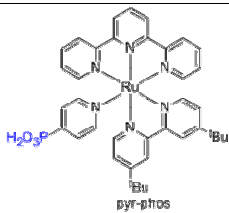
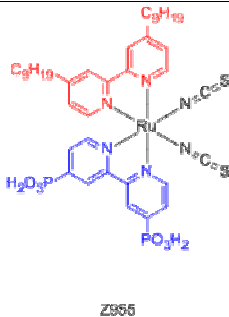


图 3 不同磷酸基团个数的钌配合物

Fig.3 Ruthenium sensitizers with phosphate groups as the anchor

几类典型的含磷酸固定基团的钌光敏化剂性能如表 2 所列。

表 2 含磷酸固定基团的钌系光敏剂结构及 DSSCs 器件性能
Tab.2 The structure of Ru sensitizers containing phosphate groups as the anchor and their performance in DSSCs

Dye	Structure	$J_{sc}/$ (mA/cm ²)	$V_{oc}/$ mV	$\eta/$ %	Ref.
P2		1.36	670	0.8	[38]
P4		0.22	530	0.09	[38]
P6		2.87	800	1.9	[38]
pyr-phos		0.43	320	0.06	[39]
Z955*		16.37	707	8	[40]

*注：IPCE=80%

2.3 含其他固定基团的钌系光敏剂

除羧基与磷酸基类固定基团外，钌系光敏化剂中常用的固定基团还有异羟肟酸类固定基团、乙酰丙酮类固定基团、硼酸类固定基团等。异羟肟酸类有机配体早期用于有机染料敏化太阳能电池^[41]，后

被应用到钌系光敏剂的结构设计与合成中^[42-43]。这类固定基团染料的优点就是其在水溶液中拥有良好的化学稳定性以及其在 TiO₂ 表面良好的吸附行为，但到目前为止该类染料制备的 DSSC 器件能量转换效率较羧基固定基团还有不小差距。乙酰丙酮衍生物与过渡金属有着很好的配位效应，故研究者将其用在染敏太阳能电池中，合成了带有该有机配体衍生物的钌系光敏剂^[44]，该类光敏剂制备的 DSSC 器件同相应的含羧基固定基团的钌系光敏剂相比，IPCE 峰值波长显示出一定的优势，但是其较窄的光吸收波长范围限制了其发展。2004 年，Altobello 等人^[45]合成了一系列含硼酸官能团的钌系光敏剂，并对其相应的 DSSC 器件进行了一定研究，发现该类染料的光电化学性能与染料分子中的硼酸基团个数有很大关系，且当染料分子中含 2 个硼酸基团时表现出最好的光电化学性能。

3 钌染料辅助配体的选择

辅助配体是钌系光敏剂结构中非常重要的一部分，它不仅很大程度上影响着光敏剂材料的光吸收波长范围，也对染料分子的摩尔消光系数、HOMO、稳定性以及光电子激发态寿命有着显著影响。所以辅助配体在很大程度上决定着钌系光敏化剂的光电转换效率以及所制备的 DSSC 器件的综合性能。因此，寻找综合性能优异的钌系光敏剂辅助配体材料一直是 DSSC 研究工作的热点。

3.1 联吡啶衍生物类钌染料辅助配体

该类辅助配体是研究最早、最多的一类钌染料辅助配体，其典型结构如图 4 所示，N3、N719 以及 CYC 系列染料是该类结构的典型代表。

N3 和 N719 的合成将 DSSC 光电转换效率提高至 10% 以上，使得 DSSC 器件的综合性能也得到了

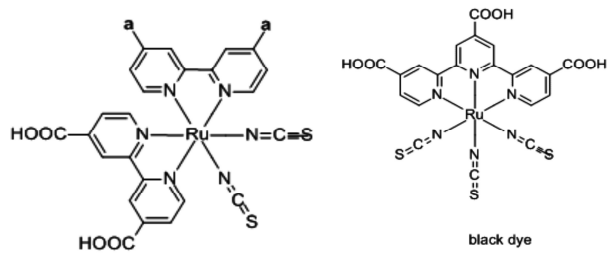


图 4 羧酸联吡啶钌配合物结构

Fig.4 Ruthenium sensitizers with dipyriddy containing carboxyl groups as the anchor

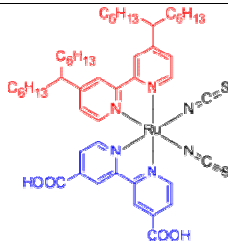
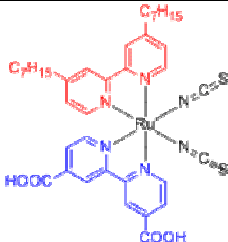
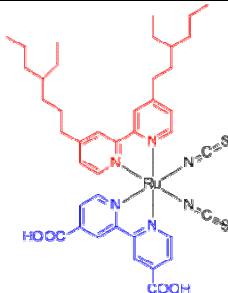
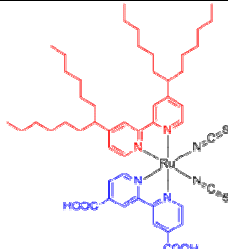
很大提高。虽然 N3、N719 等染料在光电转换效率等性能上展现出很大的潜力,但是该类染料在高温下容易从 TiO_2 表面脱附,使得所制备的 DSSC 器件的循环寿命较差,限制了其进一步发展。科学工作者开始寻找适当的辅助基团来改善染料的这一性能。2003 年, Wang^[46] 将 4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶辅助配体引入到钌系光敏剂中,合成了具有两亲性的钌系染料 Z907,该类染料在 55°C ,模拟太阳光照射下($100\text{ mW}/\text{cm}^2$) 工作 1000 h 后其各项性能参数并没有发生明显的衰减,这为 DSSC 器件的工业化应用开辟了一条道路。随后,科研工作者将不同烷烃链长的两亲性辅助配体引入钌系光敏剂的研究中,得到了系列热及光稳定性好的钌系染料^[47-48],虽然随着烷烃链长的增加,染料分子的短路电流密度得到提高,但是较低的摩尔消光系数也使得染料光电转换效率变低,影响了染料的综合性能。另外,疏水基团的引入也降低了染料分子在电解液水溶液中的溶解作用,同时烷烃链也能够一定程度上降低染料界面电荷的复合作用,增加了染料的生命(见表 3)。

两亲性的染料虽然在稳定性方面具有优势,但是该类染料相对较低的摩尔消光系数使得其相对应的 DSSC 没有取得较理想的光电转换效率。于是,科研工作者通过引入双键、噻吩等基团增加染料分子的共轭度,合成了新型的稳定性好且高摩尔消光系数的染料分子,进一步提高了钌系染料的综合性能。2006 年, Chen 等^[49] 将噻吩基团引入两亲性钌染料中,合成了较高光吸收系数的新型光敏剂 CYC-B1,该类染料在同等条件下展现出比 N3 染料更高的光电转换效率,为高效钌系染料的发展提供了新的思路。2009 年,该研究组^[10] 在 CYC-B1 基础上,将硫原子插入到噻吩与己基之间进一步提高染料的共轭度,合成了一类新型的钌系染料 CYC-B11,该类染料在 554 nm 处的摩尔消光系数达到了 $2.42 \times 10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (高于 CYC-B1),光电转换效率超过 11%,该类染料兼具优良的稳定性以及光电性能,具有非常大的潜力发展成为工业用 DSSC 光敏剂材料(见表 4)。

三苯胺(TPA)与四苯基联苯胺(TPD)由于其独特的结构使得其具有良好的空穴传输性能以及较强的光吸收能力和供电子能力,其衍生物被广泛用于 DSSC 光敏剂的结构设计中,科研工作者相继研制出了多种光电转换效率超过 10% 的钌系染料^[32, 50]。2013 年, Lu 等人^[51] 合成了一种新型光敏剂 K77-7,

表 3 高稳定性钌系光敏剂结构及其 DSSCs 器件性能

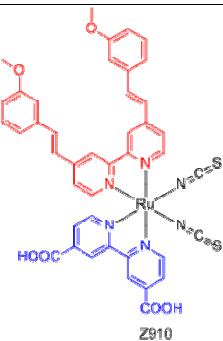
Tab.3 The structure of Ru sensitizers with high stability and their performance in DSSCs

Dye	Structure	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$\eta/\%$	Ref.
CS9*		14.59	630	5.68	47
CS32		6.7	660	2.95	48
CS27		3.0	630	1.46	48
CS43		6.1	690	2.91	48

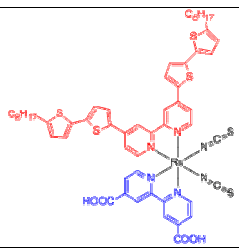
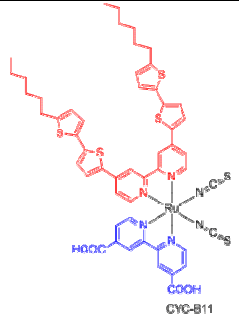
*注: IPCE=60%。

表 4 高摩尔消光系数钌系光敏剂结构及其 DSSCs 器件性能

Tab.4 The structure of Ru Sensitizers with great molar extinction coefficient and their performance in DSSCs

Dye	Structure	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$\eta/\%$	Ref.
Z910*		17.2	780	10.2	3

续表 4 (Tab.4 continued)

Dye	Structure	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$\eta/\%$	Ref.
CYC-B1		23.92	650	8.54	49
CYC-B11		20.05	743	11.5	10

*注：IPCE=87%。

将该类染料的光电转换效率达到了 10%以上。2014 年, Cao 等^[52]抛开共轭乙烯基团, 直接将三苯胺基团以及噻吩-三苯胺基团连接到联吡啶基团上, 合成了两种新型的钌系光敏剂 KW1 以及 KW2 材料, 同 Z907 相比两类光敏剂材料均拥有较大的摩尔吸光

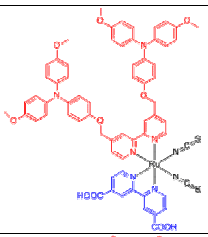
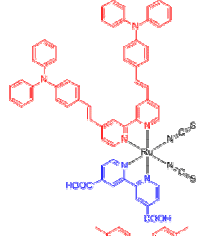
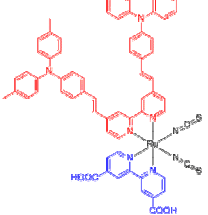
系数以及更广泛的光谱吸收范围, 并且两类光敏剂材料所制备的 DSSC 器件的光电转换效率均超过了 10%, 同时, 该类材料还具有很好的稳定性(如表 5 所列)。

3.2 其他钌染料辅助配体

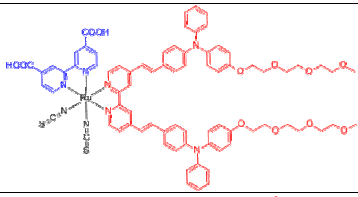
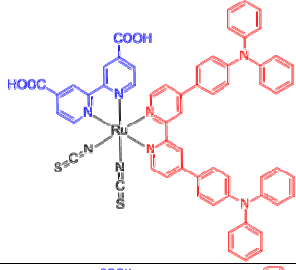
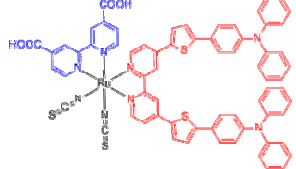
除上述几类辅助配体外, 科学家相继将邻二氮菲^[53-55]、4,4'-二吡啶胺衍生物、吡啶苯并咪唑衍生物、以及苯基吡啶衍生物^[56-57]引入钌系光敏剂结构中, 也取得了不错的效果。2013 年, Kim 等人^[58]制备了系列含 4,4'-二吡啶胺的钌系光敏剂, 其中 JJ-99 染料在标准状况下(AM 1.5 太阳光), 短路电流密度、开路电压、填充因子以及光电转换效率分别达到了取得了 18.89 mA/cm²、0.66 V、0.69 以及 8.76%。Huang 等人将吡啶苯并咪唑衍生物引入钌系光敏剂的结构中, 成功制备出一系列钌系光敏剂材料(RD 系列钌染料)^[56-57, 59], 其中, 含噻吩以及含氟苯基基团的 RD18 表现出较好的光电性能, 光电转换效率达到了 10%。2010 年, Paolo 等^[60]成功合成一类含苯基吡啶辅助基团的来哦染料, 其在标准状态下, 表现出超过 10%的光电转换效率。2015 年, Huang 等^[61]也将苯基吡啶衍生物引入钌染料结构中, 制备出了性能较好的 D-CF 等钌系染料, 光电转换效率接近 9%。

表 5 含 TPA 及 TBA 辅助基团的钌系光敏剂结构及其 DSSCs 器件性能

Tab.5 The structure of Ru Sensitizers containing ancillary TPA and TBA group and their performance in DSSCs

Dye	Structure	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$\eta/\%$	Ref.
N845		—	—	—	37
K77-7		16.74	760	8.4	39
IJ-1		17.6	800	10.3	42

续表 5 (Tab.5 continued)

Dye	Structure	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/mV	$\eta/\%$	Ref.
Ru-TPA-EO-NCS		4.03	740	1.37	41
KW1		18.63	770	10.64	43
KW2		19.4	750	10.73	43

4 结语

染料敏化太阳能电池的迅速发展,对光敏化剂的稳定性及光电性能要求日益苛刻。钌系染料作为目前商业化运用最广泛的一类染料,以其热稳定性高、化学稳定性好、光谱响应范围宽等优点在 DSSC 研究与发展中具有重要价值。但是,该类染料由于成本较高、所制备 DSSC 器件光电转换效率较其他类型太阳能电池较低以及制备工艺较苛刻等问题没有能够工业化大规模生产。现阶段,钌系光敏剂需要解决的问题主要有以下几点:1) 寻找合适的辅助配体,尽可能的拓宽染料分子对太阳光的光吸收范围以及使得染料分子对太阳光有较大的吸收强度;2) 设计合适的结构(结合固定配体、辅助配体以及电子给体 3 个方面),使染料分子具有较好的稳定性,为 DSSC 户外器件的研发与应用提供保障;3) 优化染料制备工艺,减少该类染料制备成本,使得以该类染料为依托的染料敏化太阳能电池能够进一步普及。

综上所述,钌系光敏剂作为 DSSC 染料研究热点,以其优异的物理化学性质在 DSSC 发展中占有重要地位,也必将成为第三代太阳能电池工业化道路上的一个强有力的助推器。

参考文献:

[1] DESILVESTRO J, GRAETZEL M, KAVAN L, et al.

Highly efficient sensitization of titanium dioxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1985, 107(10): 2988.

[2] O'REGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. Nature, 1991, 353(6346): 737.

[3] WANG P, ZAKEERUDDIN S, MOSER J, et al. Stable new sensitizer with improved light harvesting for nanocrystalline dye-sensitized solar cells[J]. Advanced materials, 2010, 16(20): 1806.

[4] SILVANO A, ROBERTO A, STEFANO C, et al. Sensitization of nanocrystalline TiO₂ with black absorbers based on Os and Ru polypyridine complexes[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(44): 15342.

[5] NAZEERUDDIN M K, KAY A, RODICIO I, et al. Conversion of light to electricity by *cis*-X₂Bis(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(14): 6382.

[6] NAZEERUDDIN M K, ANGELIS F D, FANTACCI S, et al. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(48): 16835.

[7] NAZEERUDDIN M K, PECHY P, RENOARD T, et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for

- nanocrystalline TiO₂-based solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(8): 1613.
- [8] NAMATA Y, SINGH S P, ISLAM A, et al. Enhanced light-harvesting capability of a panchromatic Ru(II) sensitizer based on π -extended terpyridine with a 4-methylstyryl group for dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced functional materials*, 2013, 23(14): 1817.
- [9] CAO Y M, BAI Y, YU Q J, et al. Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(15): 6290.
- [10] CHEN C Y, WANG M K, LI J Y, et al. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells[J]. *ACS nano*, 2009, 3(10): 3103.
- [11] KIM J J, CHIO H, PAEK S, et al. A new class of cyclometalated ruthenium sensitizers of the type CNN for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Inorg Chem*, 2011, 50(22): 11340.
- [12] GREEN M. The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution[J]. *Progress in photovoltaics research & application*, 2009, 17(3): 183.
- [13] SMITH D D, COUSIN P, WESTERBERG S, et al. Toward the practical limits of silicon solar cells[J]. *IEEE Journal of photovoltaics*, 2014, 4(6): 1465.
- [14] BI D Q, TRESS, GAO P, et al. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites[J]. *Sci Adv*, 2016, 2(1): e1501170.
- [15] SALIBA M, MATSUI T, SEO J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(6): 1989.
- [16] MATHEW S, YELLA A, GAO P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers[J]. *Nature chemistry*, 2014, 6(3): 242.
- [17] NAZEERUDDIN M K, PECHY P, GRATZEL M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex[J]. *Chem Commun*, 1997, 18(18): 1705.
- [18] LEE K E, GOMEZ M A, ELOUATIK S. Further understanding of the adsorption mechanism of N719 sensitizer on anatase TiO₂ films for DSSC applications using vibrational spectroscopy and confocal Raman imaging george demopoulos[J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 9575.
- [19] GALOPPINI E. Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2004, 248(13): 1283.
- [20] FALARAS P. Synergetic effect of carboxylic acid functional groups and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide[J]. *Solar energy materials & solar cells*, 1998, 53(53): 163.
- [21] FINNIE K S, BARTLETT, WOOLFREY J L. Vibrational spectroscopic study of the coordination of (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) complexes to the surface of nanocrystalline titania[J]. *Langmuir*, 1998, 14(10): 2744.
- [22] NAZEERUDDIN M K, BAKER R H, LISKA P, et al. Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂[J]. *Solar cell*, 2003, 107(34): 8981.
- [23] LEON C P, KADOR L, PENG B, et al. Characterization of the adsorption of Ru-bpy dyes on mesoporous TiO₂ films with UV-Vis, Raman, and FTIR spectroscopies[J]. *Journal of physical chemistry B*, 2006, 110(17): 8723.
- [24] KADOR L, PENG A B, THELAKKAT M. Characterization of the adsorption of Ru-bpy dyes on mesoporous TiO₂ films with UV-Vis, Raman, and FTIR spectroscopies[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(17): 8723.
- [25] LU S L, WU T, REN B F, et al. Highly efficient dye sensitized solar cells based on a novel ruthenium sensitizer[J]. *Journal of materials science materials in electronics*, 2013, 24(7): 2346.
- [26] KUANG D B, KLEIN C, ITO S, et al. High molar extinction coefficient Ion-coordinating ruthenium sensitizer for efficient and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(1): 154.
- [27] WU S J, CHEN C Y, CHEN J G, et al. An efficient light-harvesting ruthenium dye for solar cell application [J]. *Dyes and pigments*. 2010, 84(1): 95.
- [28] WU K L, KU W P, WANG S W, et al. Thiocyanate-free Ru(II) sensitizers with a 4,4'-dicarboxyvinyl-2,2'-bipyridine anchor for dye-sensitized solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(18): 2285.
- [29] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L, et al. Dye sensitized solar cells[J]. *Chem Rev*, 2010, 110(11): 6595.
- [30] PECHY P, ROTZINGER F P, NAZEERUDDIN M K, et al. Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to

- anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO_2 films[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 1(1): 65.
- [31] GUERRERO G, ALAUZUN J G, GRANIER M, et al. Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials[J]. *Dalton transactions*. 2013, 42(35): 12569.
- [32] CONNOR P A, MCQUILLAN A J. Phosphate adsorption onto TiO_2 from aqueous solutions: an in situ internal reflection infrared spectroscopic study[J]. *Langmuir*, 1999, 15(8): 2916.
- [33] KOROSI L, PAPP S, BERTOTI I, et al. Surface and bulk composition, structure, and photocatalytic activity of phosphate-modified TiO_2 [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(19): 4811.
- [34] TIELENS F, GERVAIS C, DEROY G, et al. Characterization of phosphate species on hydrated anatase TiO_2 surfaces[J]. *Langmuir*, 2016, 32(4): 997.
- [35] NORRIS M R, CONCEPCION J J, GLASSON C R K, et al. Synthesis of phosphonic acid derivatized bipyridine ligands and their ruthenium complexes[J]. *Inorganic chemistry*, 2013, 52(21): 12492.
- [36] PARK H, BAE E, LEE J J, et al. Effect of the anchoring group in Ru-bipyridyl sensitizers on the photoelectrochemical behavior of dye-sensitized TiO_2 electrodes: carboxylate versus phosphonate linkages[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(17): 8740.
- [37] HANSON K, BRENNAMAN M K, ITO A, et al. Structure-property relationships in phosphonate-derivatized, Ru(II) polypyridyl dyes on metal oxide surfaces in an aqueous environment[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(28): 14837.
- [38] PARK H, BAE E, LEE J J, et al. Effect of the anchoring group in Ru-bipyridyl sensitizers on the photoelectrochemical behavior of dye-sensitized TiO_2 electrodes: carboxylate versus phosphonate linkages[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(17): 8740.
- [39] BREWSTER T P, KONEZNY S J, SHEEHAN S W, et al. Hydroxamate anchors for improved photoconversion in dye sensitized solar cells[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(11): 6752.
- [40] WANG P, KLEIN C, MOSER J E, et al. Amphiphilic ruthenium sensitizer with 4,4'-diphosphonic acid-2,2'-bipyridine as anchoring ligand for nanocrystalline dye sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(45): 17553.
- [41] MCNAMARA W R, SNOEBERGER R, LI G, et al. Hydroxamate anchors for water-stable attachment to TiO_2 nanoparticles[J]. *Energy Environ Sci*, 2009, 2(11): 1173.
- [42] BREWSTER T P, KONEZNY S J, SHEEHAN S W, et al. Hydroxamate anchors for improved photoconversion in dye-sensitized solar cells[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(11): 6752.
- [43] MCNAMARA W R, MILOT R L, SONG H, et al. Hydroxamate anchors for functionalization of TiO_2 surfaces with ultrafast interfacial electron transfer[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, 3(7): 917.
- [44] WARNAN J, GUERIN V M, ANNE F B, et al. Ruthenium sensitizer functionalized by acetylacetone anchoring groups for dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(17): 8652.
- [45] ALTABELLO S, BIGNOZZI C, CARAMORI S, et al. Sensitization of TiO_2 with ruthenium complexes containing boronic acid functions[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2004, 166(1): 91.
- [46] WANG P, ZAKEERUDDIN S M, MOSER J E, et al. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte[J]. *Nature material*, 2003, 2(6): 402.
- [47] SAHINA C, TOZLUA C, OCAKOGLUA K, et al. Synthesis of an amphiphilic ruthenium complex with swallow-tail bipyridyl ligand and its application in nc-DSC[J]. *Inorganica chimica acta*, 2008, 361(3): 671.
- [48] SYGKRIDOU D, SAHIN C, VARLIKLI C, et al. Comparative studies of pyridine and bipyridine ruthenium dye complexes with different side groups as sensitizers in sol-gel quasi-solid-state dye sensitized solar cells[J]. *Electrochimica acta*. 2015, 160: 227.
- [49] CHEN C Y, WU S J, WU C G, et al. A ruthenium complex with superhigh light-harvesting capacity for dye-sensitized solar cells[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(35): 5822.
- [50] JIN Z Z, MASUDA H, YAMANAKA N, et al. A highly efficient dye-sensitized solar cell based on a triarylamine-functionalized ruthenium dye[J]. *Chemistry letters*, 2009, 38(1): 44.
- [51] LU S L, WU T, REN B F, et al. Highly efficient dye sensitized solar cells based on a novel ruthenium

- sensitizer[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2013, 24(7): 2346.
- [52] CAO K, LU J, CUI J, et al. Highly efficient light harvesting ruthenium sensitizers for dye-sensitized solar cells featuring triphenylamine donor antennas[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(14): 4945.
- [53] OCAKOGLU K, HARPUTLU E, GULOGLU P, et al. The photovoltaic performance of new ruthenium complexes in DSSCs based on nanorod ZnO electrode[J]. *Synth Met*, 2012, 162(23): 2125.
- [54] CARVALHO F, LIANDRA-SALVADOR E, BETTANIN F, et al. Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-Heteroleptic ruthenium-(II) complex having 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline[J]. *Inorg Chim Acta*, 2014, 414(414): 145.
- [55] OH H, KIM J, YUN S H, et al. Synthesis of heteroleptic Ru(II) complexes ligated with 1,3-dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-7,8-diazacyclopenta phenanthren-2-one and application in dye-sensitized solar cells[J]. *Synth Met*, 2014, 198: 260.
- [56] HUANG W K, WU H P, LIN P L, et al. Design and characterization of heteroleptic ruthenium complexes containing benzimidazole ligands for dye-sensitized solar cells: the effect of thiophene and alkyl substituentson photovoltaic performance[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 3(13): 1830.
- [57] HSU H Y, CHENG C W, HUANG W K, et al. Femto second infrared transient absorption dynamics of benzimidazole-based ruthenium complexes on TiO₂ films for dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(30): 16904.
- [58] KIM J J, YOON J. A new ruthenium sensitizer containing dipyrityldiamine ligand for effective nanocrystalline dye-sensitized solar cells[J]. *Inorg Chim Acta*, 2013, 394(1): 506.
- [59] HUANG W K, CHENG C W, CHANG S M, et al. Synthesis and electron-transfer properties of benzimidazole functionalized ruthenium complexes for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(47): 8992.
- [60] BOMBEN P G, KOIVISTO B D, BERLINGUETTE C P. Cyclometalated Ru complexes of type [RuII (N[^]N)(C[^]N)]Z: Physicochemical response to substituents installed on the anionic ligand[J]. *Inorg Chem*, 2010, 49(11): 4960.
- [61] HUANG J F, LIU J M, SU P Y, et al. Highly efficient and stable cyclometalated ruthenium(II) complexes as sensitizers for dye-sensitized solar cells[J]. *Electrochim acta*, 2015, 174: 494.

本刊声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统（AMLC），根据严重疑似学术不端文献（ALM）的判定标准：

- （1） 本文与发表在前的且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。
- （2） 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件，包括同一作者改动已经发表的文献再次投稿发表的文章，其改动部分少于 10%。

经系统检测，对存在严重抄袭的稿件，本刊将予以退稿处理。

凡本刊登载的文章，将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超星期刊域出版平台等全文收录，并供本刊授权和合作媒体使用，本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿，即视为同意将文章编入以上数据库。

投稿文稿需通过所在单位保密审查，相关手续由作者自行办理。本刊不承担技术秘密被公开的责任。

《贵金属》编辑部
2018 年 8 月