



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102250487 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110124291. 1

(22) 申请日 2011. 05. 13

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625  
号

(72) 发明人 王鹏

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限  
公司 11227  
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

*C09B 57/00* (2006. 01)

*H01L 51/46* (2006. 01)

*H01G 9/004* (2006. 01)

*H01G 9/20* (2006. 01)

*H01M 14/00* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

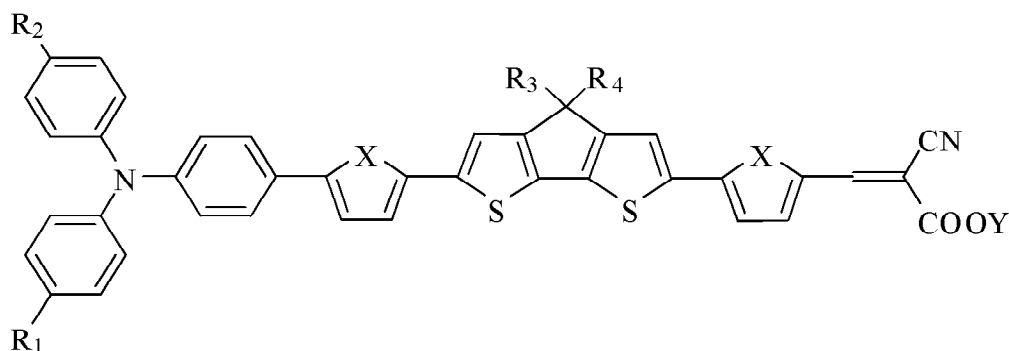
(54) 发明名称

有机染料及在染料敏化太阳电池中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种有机染料及在染料敏化太阳电池中的应用,该有机染料具有给体-共轭单元-受体结构,通过给体和受体的推拉电子作用,使可见吸收峰向长波方向移动,有效地利用了红光和近红外光,从而该染料敏化太阳电池具有较高的短路光电流和功率转化效率。实验结果表明,以本发明提供的有机染料为染料层的染料敏化太阳电池的开路电压为 846mV,短路电流为 15.31mA/cm<sup>2</sup>,功率转化效率为 9.4%。

1. 一种具有式 (I) 结构的有机染料,



式 (I),

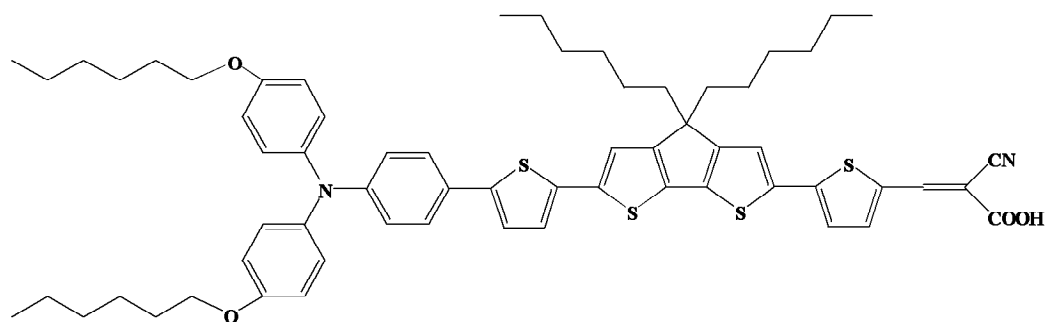
其中,  $R_1$ 、 $R_2$  各自独立为氢原子、烃基或烃氧基;

$R_3$ 、 $R_4$  各自独立为氢原子或烃基;

X 为 S 或 Se;

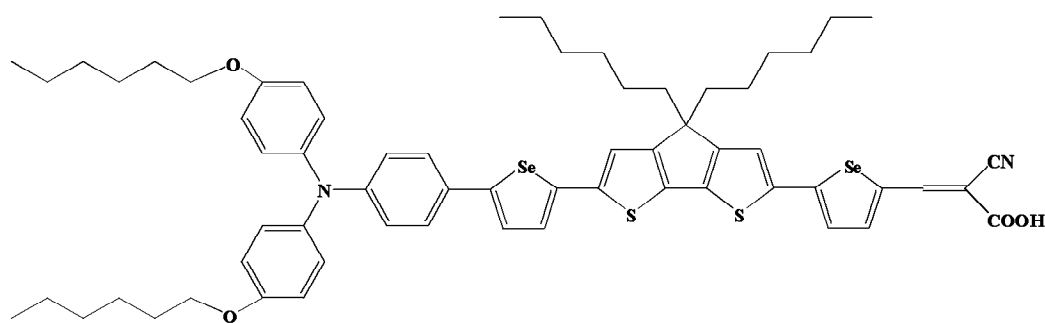
Y 为氢离子、锂离子、钾离子或钠离子。

2. 根据权利要求 1 所述的有机染料, 其特征在于, 所述有机染料具有式 (II) 所示的结构,



式 (II)。

3. 根据权利要求 1 所述的有机染料, 其特征在于, 所述有机染料具有式 (III) 所示的结构,



式 (III)。

4. 一种权利要求 1 ~ 3 任意一项所述的有机染料在染料敏化太阳能电池中的应用。
5. 一种染料敏化太阳电池, 其特征在于, 染料层为权利要求 1 ~ 3 任意一项所述的有机染料。

6. 根据权利要求 5 所述的染料敏化太阳电池, 其特征在于, 开路电压为 816mV, 短路电流为 15.31mA/cm<sup>2</sup>。

7. 根据权利要求 5 所述的染料敏化太阳电池, 其特征在于, 光电转化效率为 9.4%。

## 有机染料及在染料敏化太阳能电池中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机染料技术领域,更具体地说,涉及一种有机染料及在染料敏化太阳能电池中的应用。

### 背景技术

[0002] 现阶段随着常规能源的有限性及环保压力的增加,诸多国家掀起了开发和利用新能源的热潮,其中,太阳能作为一种可再生清洁能源在全球范围内得到快速的发展,通过太阳能电池进行光电转换是人类利用太阳能的重要途径之一。

[0003] 在太阳能电池中,硅基太阳能电池由于具有较高的转换效率高和成熟的技术占据了目前太阳能电池中的主要市场份额,但是,硅基太阳能电池存在着原材料价格昂贵、生产成本高等缺点。1991年瑞士联邦高工的Grätzel教授报道了具有较高效率的染料敏化太阳能电池(Nature 1991, 353, 737)。与硅基太阳能电池相比,染料敏化太阳能电池的制造成本较低,且其光电转换效率较高,已经接近薄膜硅电池,从而具有良好的应用前景。

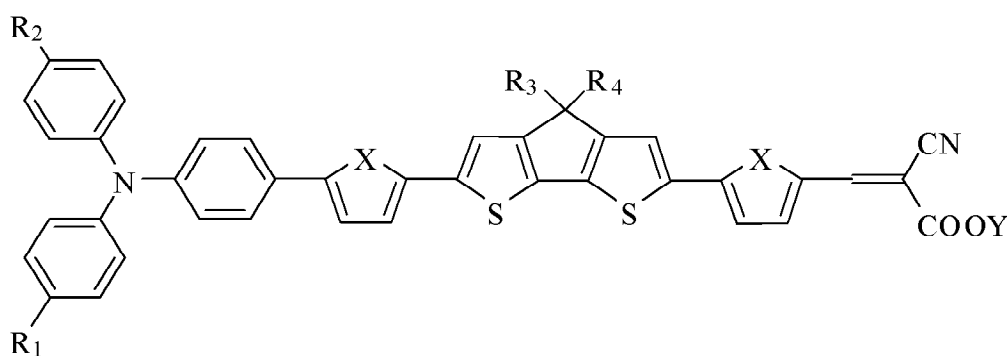
[0004] 目前报道的高效染料敏化太阳能电池中的染料多为含有贵金属的配合物,如多吡啶钌配合物(J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10720-10728)。但是,由于贵金属的储量有限,从而限制了贵金属染料的实际应用。本发明人考虑,提供一种不含贵金属的有机染料。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种不含贵金属的有机染料及在染料敏化太阳能电池中的应用。

[0006] 本发明提供了一种具有式(I)结构的有机染料,

[0007]



[0008] 式(I),

[0009] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$  各自独立为氢原子、烷基或烯氧基;

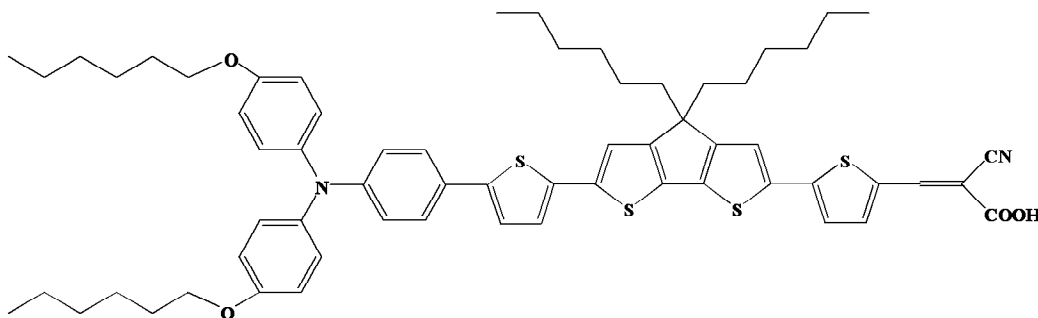
[0010]  $R_3$ 、 $R_4$  各自独立为氢原子或烷基;

[0011] X 为 S 或 Se;

[0012] Y 为氢离子、锂离子、钾离子或钠离子。

[0013] 优选的,所述有机染料具有式(II)所示的结构,

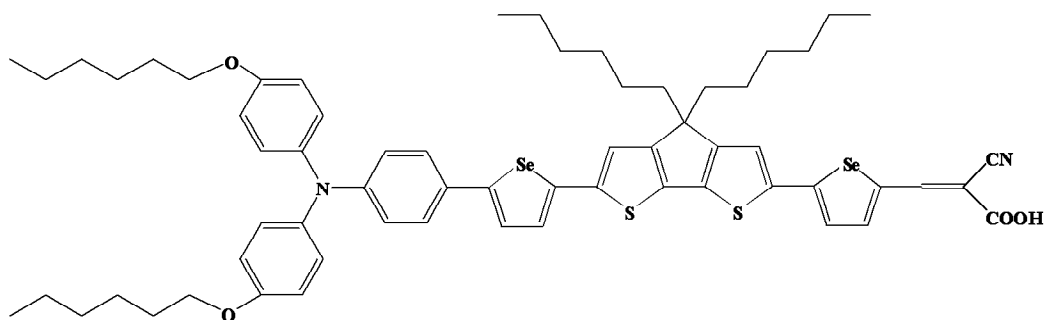
[0014]



[0015] 式 (II)。

[0016] 优选的,所述有机染料具有式 (III) 所示的结构,

[0017]



[0018] 式 (III)。

[0019] 本发明还提供了一种上述技术方案所述的有机染料在染料敏化太阳能电池中的应用。

[0020] 本发明还提供了一种染料敏化太阳电池,染料层为上述技术方案所述的有机染料。

[0021] 优选的,开路电压为 846mV,短路电流为  $15.31\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0022] 优选的,光电转化效率为 9.4%。

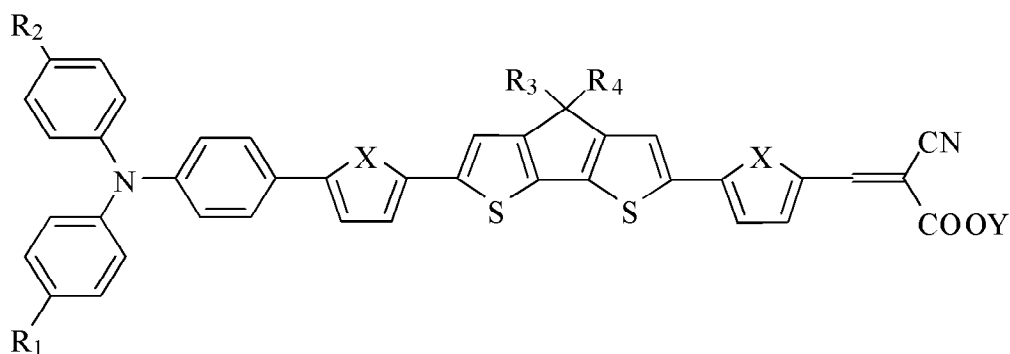
[0023] 本发明提供一种具有式 (I) 结构的有机染料及在染料敏化太阳能电池中的应用,该有机染料具有给体-共轭单元-受体结构,通过给体和受体的推拉电子作用,使可见吸收峰向长波方向移动,有效地利用了红光和近红外光,从而该染料敏化太阳电池具有较高的短路光电流和功率转化效率。实验结果表明,以本发明提供的有机染料为染料层的染料敏化太阳能电池的开路电压为 846mV,短路电流为  $15.31\text{mA}/\text{cm}^2$ ,功率转化效率为 9.4%。

### 具体实施方式

[0024] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0025] 本发明公开了一种具有式 (I) 结构的有机染料,

[0026]



[0027] 式 (I),

[0028] 其中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 各自独立为氢原子、烃基或烃氧基;

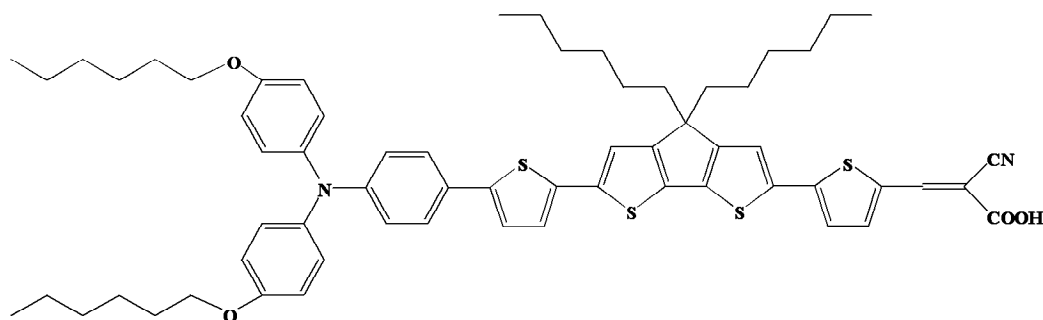
[0029] R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 各自独立为氢原子或烃基;

[0030] X 为 S 或 Se;

[0031] Y 为氢离子、锂离子、钾离子或钠离子。

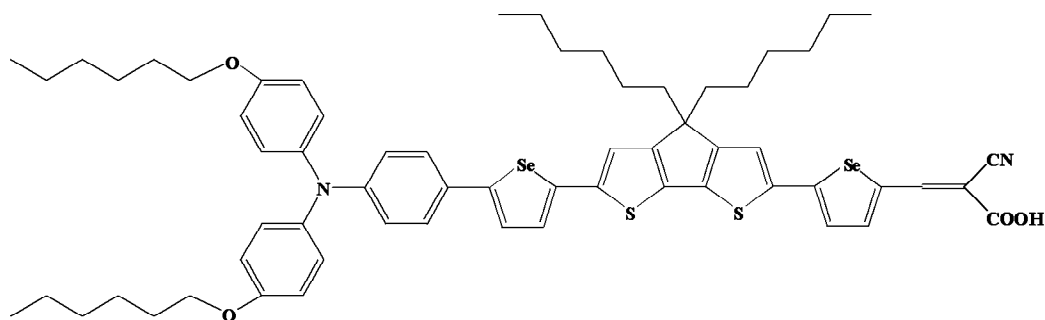
[0032] 按照本发明,所述 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 优选为己氧基,所述 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 优选为己基;所述 X 优选为硫原子或硒原子,所述 Y 包括但不限于氢离子、锂离子、钾离子或钠离子,还可以为与氢离子等当量的其它阳离子,优选为氢离子。所述有机染料优选具有式 (II)、式 (III) 所示的结构,

[0033]



[0034] 式 (II),

[0035]



[0036] 式 (III)。

[0037] 本发明还提供一种上述技术方案所述的有机染料在染料敏化太阳能电池中的应用。

[0038] 本发明还提供一种染料敏化太阳能电池,染料层为上述技术方案所述的有机染料。该染料敏化太阳能电池的开路电压优选为 846mV,短路电流优选为 15.96mA/cm<sup>2</sup>,功率转化效率优选为 9.4%。

[0039] 本发明提供的有机染料具有给体-共轭单元-受体结构,通过给体和受体的推拉电子作用,使可见吸收峰向长波方向移动,有效地利用了红光和近红外光,从而该染料敏化太阳能电池具有较高的短路光电流和功率转化效率。

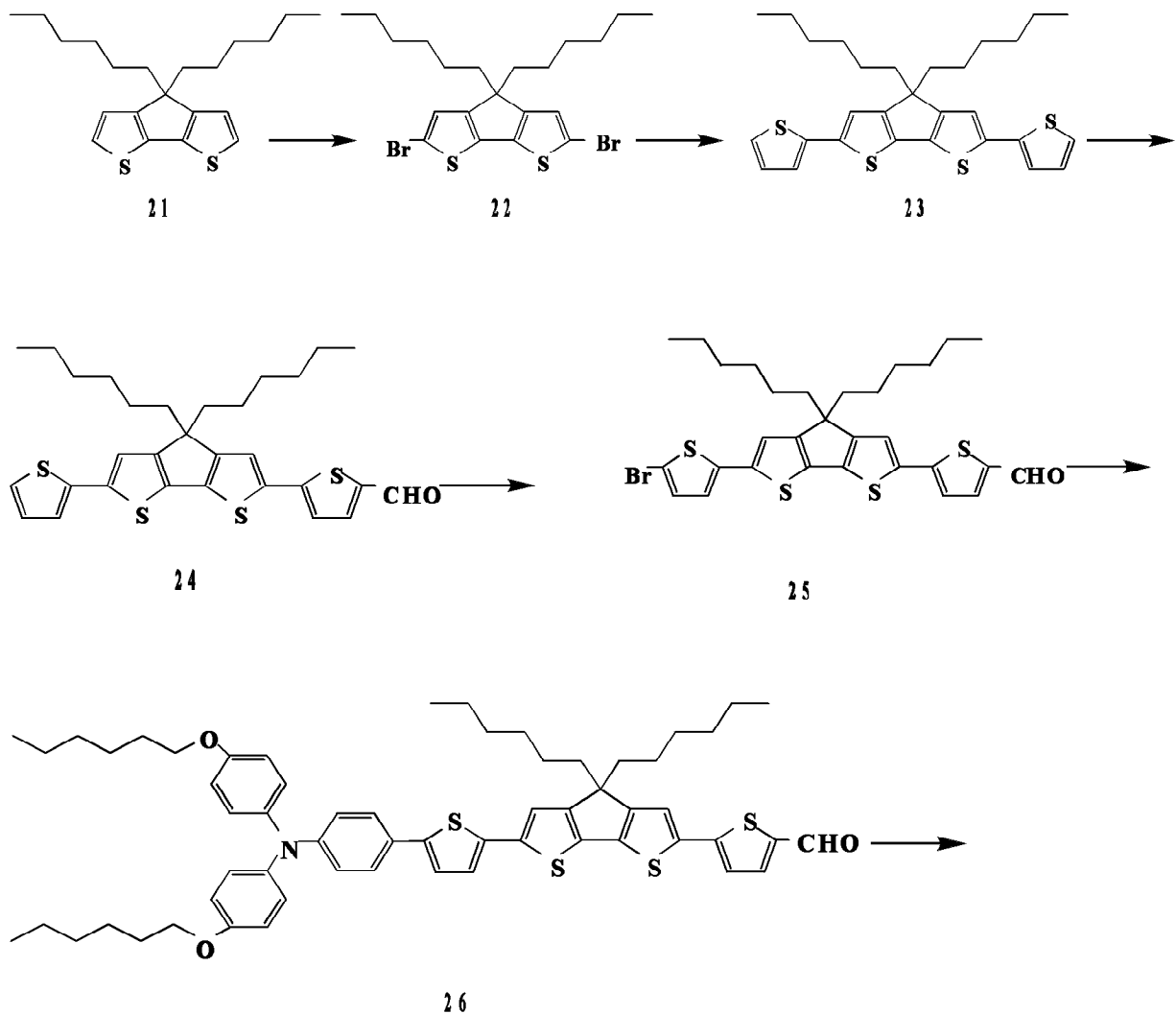
[0040] 为了进一步说明本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0041] 本发明实施例中采用的化学试剂均为市购。

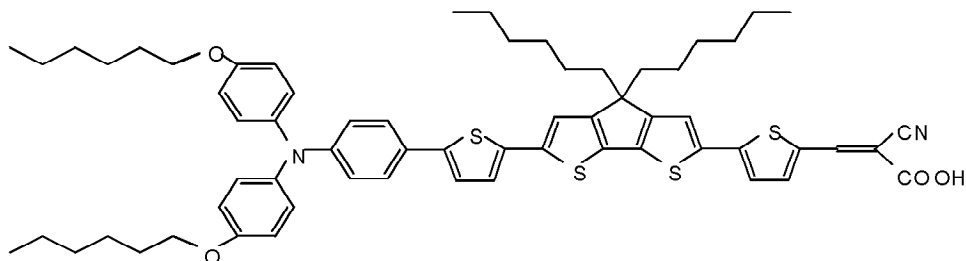
[0042] 实施例 1 :式 (II) 结构的有机染料的制备

[0043] 合成路线如下:

[0044]



[0045]



[0046] 式 (II)

[0047] 中间体 22 的合成：

[0048] 在反应瓶中加入 0.480 克化合物 21, 用 15 毫升四氢呋喃全部溶解, 冰浴冷却, 体系抽换气, 在氩气保护条件下加入 0.493 克 N-溴代丁二酰亚胺, 在 0℃ 避光条件下连续反应 3 小时后, 往体系中加入 20 毫升水淬灭, 用二氯甲烷萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋干, 用石油醚作为展开剂柱层析提纯, 得到中间体 22, 收率为 99% ;

[0049] 中间体 23 的合成：

[0050] 在反应瓶中加入 0.698 克中间体 22 和 0.425 克噻吩 -2- 硼酸, 用 20 毫升体积比为 5/1 的二氧六环 / 水混合溶剂全部溶解, 抽换气, 氩气保护下加入 2.938 克磷酸钾, 0.034 克 SPhos 和 0.013 克醋酸钨, 室温下体系连续反应 4 小时, 停止反应, 用乙酸乙酯和水萃取, 分离有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋干, 用石油醚展开剂柱层析, 得纯的中间体 33, 收率为 99% ;

[0051] 中间体 24 的合成：

[0052] 在反应瓶中加入 0.700 克中间体 23, 用 15 毫升 1,2- 二氯乙烷全部溶解, 冰浴下冷却, 抽换气, 氩气保护下往反应体系滴加 0.318 毫升 N,N- 二甲基甲酰胺, 然后滴加 0.125 毫升三氯氧磷, 0℃ 条件下反应 2 小时后, 升温到室温搅拌反应 5 小时, 最后用 15 毫升饱和乙酸钠水溶液水解, 室温下搅拌 0.5 小时, 二氯甲烷萃取, 分离有机相, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋干, 用体积比为 1/10 的乙酸乙酯 / 石油醚柱层析, 得纯中间体 24, 收率为 75% ;

[0053] 中间体 25 的合成：

[0054] 在反应瓶中加入 0.510 克中间体 24, 用 20 毫升四氢呋喃全部溶解, 冰浴下冷却, 抽换气体体系, 氩气保护下缓慢滴加 0.168 克 N-溴代丁二酰亚胺溶于 12 毫升四氢呋喃的溶液, 在 0℃ 避光条件下连续反应 3 小时, 加入 10 毫升水淬灭, 二氯甲烷萃取分离有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 干燥, 旋干, 用体积比为 1/10 的乙酸乙酯 / 石油醚柱层析得纯中间体 25, 收率为 96% ;

[0055] 中间体 26 的合成：

[0056] 在反应瓶中加入 0.529 克中间体 25 和 0.587 克三芳胺频哪醇硼酸酯, 用 20 毫升体积比为 5/1 的二氧六环 / 水混合溶剂全部溶解, 抽换气, 氩气保护下加入 0.909 克磷酸钾, 0.011 克 SPhos 和 0.004 克醋酸钨, 体系连续反应 4 小时, 停止反应, 用乙酸乙酯和水萃取, 分离有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋干, 用体积比为 1/10 的乙酸乙酯 / 石油醚展开剂柱层析, 得纯的中间体 36, 收率为 73% ;

[0057] 式 (II) 结构的有机染料的合成：

[0058] 在反应瓶中加入 0.800 克中间体 26 和 0.208 克氰基乙酸, 用 30 毫升氯仿全部溶

解,体系抽换气,氩气保护下,加入 0.580 毫升哌啶,升温至 78°C 回流反应 16 小时,停止反应,体系用 2 摩尔每升盐酸酸化 2 次,水洗两次,用二氯甲烷萃取,有机相干燥,过滤,旋干,用体积比为 1/10 的甲醇 / 二氯甲烷柱层析得式 (II) 结构的有机染料,收率为 90%。

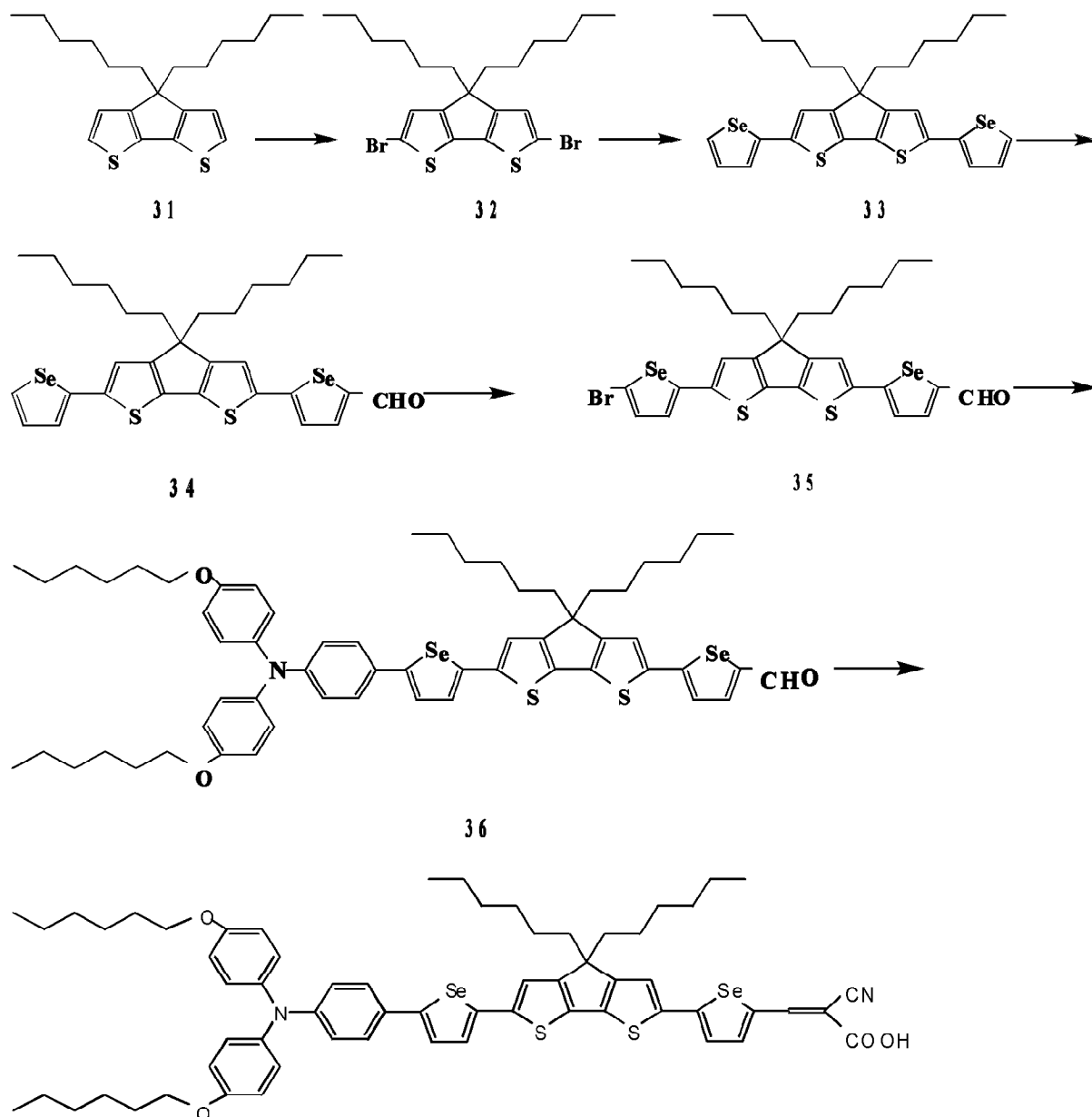
[0059] 该式 (II) 结构的有机染料的核磁表征数据: $^1\text{H}$  NMR(600MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  : 13.64(s, 1H), 8.46(s, 1H), 7.96(d,  $J = 4.2\text{Hz}$ , 1H), 7.67(s, 1H), 7.53(d,  $J = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 7.47(d,  $J = 8.4\text{Hz}$ , 2H), 7.36(s, 1H), 7.31(s, 2H), 7.03(d,  $J = 9.0\text{Hz}$ , 4H), 6.91(d,  $J = 8.4\text{Hz}$ , 4H), 6.76(d,  $J = 9.0\text{Hz}$ , 2H), 3.94(m, 4H), 1.92(m, 4H), 1.70(m, 4H), 1.41(m, 4H), 1.31(m, 8H), 1.11(m, 12H), 0.88(m, 10H), 0.76(t,  $J = 6.9\text{Hz}$ , 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR(150MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  : 163.77, 160.26, 159.05, 155.41, 148.10, 147.27, 146.14, 142.42, 141.83, 139.45, 139.09, 138.59, 135.21, 134.74, 133.82, 132.84, 126.84, 125.97, 124.68, 123.74, 122.97, 121.52, 119.03, 118.07, 116.68, 115.42, 96.68, 67.58, 53.84, 36.80, 30.98, 30.93, 28.91, 28.68, 25.18, 22.04, 21.99, 13.86, 13.78.

[0060] 实施例 3 : 式 (III) 结构的有机染料的制备

[0061] 合成路线如下 :

[0062]





[0063] 式 (III)

[0064] 本实施例中中间体 31 与实施例 1 中间体 21 相同, 中间体 32 与实施例 1 中间体 22 相同。

[0065] 中间体 33 的合成:

[0066] 在反应瓶中加入 0.555 克实施例 1 制备的中间体 22 和 0.423 克硒吩-2-硼酸, 用 20 毫升体积比为 5/1 的二氧六环/水混合溶剂全部溶解, 抽换气, 氩气保护下加入 2.335 克磷酸钾, 0.027 克 SPhos 和 0.010 克醋酸钯, 室温下体系连续反应 4 小时, 停止反应, 用乙酸乙酯和水萃取, 分离有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋干, 用石油醚展开剂柱层析, 得纯的中间体 33, 收率为 80% ;

[0067] 中间体 34 的合成:

[0068] 在反应瓶中加入 0.385 克中间体 33, 用 15 毫升 1,2-二氯乙烷全部溶解, 冰浴下冷却, 抽换气, 氩气保护下往反应体系滴加 0.150 毫升 N,N-二甲基甲酰胺, 然后滴加 0.060 毫

升二氯氧磷,0℃条件下反应 2 小时后,升温到室温反应 5 小时,最后用 15 毫升饱和乙酸钠水溶液水解,室温下搅拌 0.5 小时,二氯甲烷萃取,分离有机相,用无水硫酸钠干燥,过滤,旋干,用体积比为 1/10 的乙酸乙酯 / 石油醚柱层析得纯中间体 34,收率为 88% ;

[0069] 中间体 35 的合成 :

[0070] 在反应瓶中加入 0.367 克中间体 34,用 15 毫升四氢呋喃全部溶解,冰浴下冷却,抽换气体系,氩气保护下缓慢滴加 0.103 克 N- 溴代丁二酰亚胺溶于 10 毫升四氢呋喃的溶液,在 0℃避光条件下反应 3 小时,加入 10 毫升水淬灭,二氯甲烷萃取分离有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,干燥,旋干,用体积比为 1/10 的乙酸乙酯 / 石油醚柱层析得纯中间体 35,收率为 86% ;

[0071] 中间体 36 的合成 :

[0072] 在反应瓶中加入 0.350 克中间体 35 和 0.338 克三芳胺频哪醇硼酸酯,用 20 毫升体积比为 5/1 的二氧六环 / 水混合溶剂全部溶解,抽换气,氩气保护下加入 0.522 克磷酸钾,0.006 克 SPhos 和 0.002 克醋酸钯,体系连续反应 4 小时,停止反应,用乙酸乙酯和水萃取,分离有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,旋干,用纯二氯甲烷作为展开剂柱层析,得纯的中间体 36,收率达 78% ;

[0073] 式 (III) 结构的有机染料的合成 :

[0074] 在反应瓶中加入 0.260 克中间体 46 和 0.062 克氰基乙酸,用 20 毫升氯仿全部溶解,体系抽换气,氩气保护下,加入 0.173 毫升吡啶,升温至 78℃回流反应 16 小时,停止反应,体系用 2 摩尔每升盐酸酸化 2 次,水洗两次,用二氯甲烷萃取,有机相干燥,过滤,旋干,用体积比为 1/10 的甲醇 / 二氯甲烷柱层析,得式 (III) 结构的有机染料,收率为 72%。

[0075] 该式 (III) 结构的有机染料的核磁表征数据为 :<sup>1</sup>H NMR(600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ : 13.56(s, 1H), 8.49(s, 1H), 8.14(d, J = 4.2Hz, 1H), 7.72(s, 1H), 7.56(d, J = 4.2Hz, 1H), 7.40(m, 4H), 7.32(s, 1H), 7.03(d, J = 9.0Hz, 4H), 6.91(d, J = 8.4Hz, 4H), 6.74(d, J = 8.4Hz, 2H), 3.93(m, 4H), 1.90(m, 4H), 1.70(m, 4H), 1.41(m, 4H), 1.31(m, 8H), 1.11(m, 12H), 0.88(m, 10H), 0.77(t, J = 6.9Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR(150MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ : 163.77, 160.46, 159.34, 155.45, 153.25, 149.08, 148.61, 148.22, 145.42, 141.51, 139.42, 139.19, 139.07, 137.80, 137.12, 134.08, 126.89, 126.75, 126.45, 125.02, 124.77, 122.58, 118.97, 118.83, 117.21, 115.47, 67.60, 53.85, 36.73, 30.95, 30.88, 28.88, 28.66, 25.16, 23.92, 22.03, 21.97, 13.86, 13.78.

[0076] 实施例 3 ~ 4

[0077] 将 TiO<sub>2</sub> 结构双层膜电极在含有 150 微摩尔每升有机染料和 300 微摩尔每升 3,7- 二羟基 -4- 胆酸的乙腈 / 叔丁醇中浸泡 3 小时,所述有机染料为实施例 1 或实施例 2 制备的有机染料,然后将覆盖纳米铂的玻璃电极通过一个 35 微米厚的热融环与 TiO<sub>2</sub> 纳米结构双层膜电极加热熔融密封,最后将电解质注入到两个电极的缝隙中,即构成了染料敏化太阳电池,该染料敏化太阳电池的性能结果如表 1 所示。

[0078] 表 1 实施例 3 ~ 4 制备的染料敏化太阳电池的性能结果

	有机染料	开路电压 (mV)	短路电流 (mA/cm <sup>2</sup> )	填充因子 <i>FF</i>	效率 (%)
[0079]	实施例 1	846	15.31	0.728	9.4
	实施例 2	803	15.96	0.709	9.1

[0080] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。