

# 两种新的联吡啶钌光敏染料的合成及表征

张立攀, 郭青照, 任钊, 王永

(河南省商业科学研究所有限责任公司, 郑州 450002)

**摘要:**以 2,2'-联吡啶取代物为原料,设计合成了两种新的具有不同配体的联吡啶钌光敏染料;利用红外吸收光谱和核磁共振氢谱对各光敏染料及其中间物进行了结构表征.研究了两种光敏染料的光伏性能,结果表明两者性能良好:两者在可见光区分别存在最大吸收波长 521 nm 和 545 nm,带隙计算值分别为 1.87 eV 和 1.58 eV;将它们制成 DSSCs 器件,在模拟太阳光照射下(AM1.5),其能量转换效率分别达到了 10.21% 和 9.97%.

**关键词:**联吡啶钌;光敏染料;合成;染料敏化太阳能电池;光电转化效率

**中图分类号:**O625.6

**文献标志码:**A

传统的硅太阳能电池成本有待进一步降低,需要开发新型太阳能电池来满足应用<sup>[1]</sup>.1991 年 Grätzel<sup>[2]</sup>等首次报道了染化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cell,DSSCs),因其潜在生产成本低廉的优点<sup>[3]</sup>,吸引了人们的关注.光敏染料是 DSSCs 光电能量转换的关键材料,在已报道的光敏染料<sup>[4-8]</sup>中,钙钛矿和联吡啶钌光敏染料光伏性能较高.其中,钙钛矿化学稳定性很差、工作寿命短,成为研究开发的瓶颈,同时大量使用有害元素 Pb,其大规模应用将会受到一定限制<sup>[6-7]</sup>;而联吡啶钌<sup>[8]</sup>化学稳定性好,能量转换效率较高,国外已经出现部分商品用于特殊场所.

已报道的高性能联吡啶钌光敏染料<sup>[8]</sup>,结构复杂、合成工程量大而导致制备成本太高,无法实际应用.因此,本文是从实用角度出发,首次设计并合成了两种工艺简单、光电能量转换效率较高的联吡啶钌光敏染料.通过与经典的光敏染料 N3 的对比,本文测试了新光敏染料的紫外-可见吸收光谱、电化学和光电转换的光伏性能,结果表明两者光伏性能更佳.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

4-甲基吡啶、钌碳催化剂、丙二酸、三氯化钌、对伞花烃二氯化钌二聚体和 LH-20 葡聚糖凝胶购自国阿法埃莎化学公司;N3 染料购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;其他试剂为分析纯:购自国药集团化学试剂有限公司.

400 MHz 核磁共振波谱仪,G1103A 紫外-可见分光光度计:安捷伦科技有限公司;NICOLET 6700 红外光谱仪:赛默飞世尔科技公司;LS1000-4S-AM1.5G-1000W 型太阳光模拟器:美国 Solar Light 公司.

### 1.2 合成

本文的合成路线如图 1.

#### 1.2.1 联吡啶配体

(1)4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(L<sub>1</sub>)

1.08 mol 4-甲基吡啶和 2.0 g 10%钌碳催化剂回流 4 d;抽滤、重结晶,得到白色颗粒产物 190 g,产率

收稿日期:2017-04-01;修回日期:2017-06-10.

基金项目:中科院河南省省院合作项目(102106000030)

作者简介(通信作者):张立攀(1982-),男,河南博爱人,河南商业科学研究所有限责任公司工程师,研究方向为光伏化学,E-mail:lipanzhang@163.com.

95%,熔点 176.1~176.7 °C,文献值<sup>[9]</sup> 175~176 °C。<sup>1</sup>HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>), $\delta$ :2.38(s,6 H),7.23(d,2 H),8.20(d,2 H),8.50(d,2 H),与文献[9]一致。

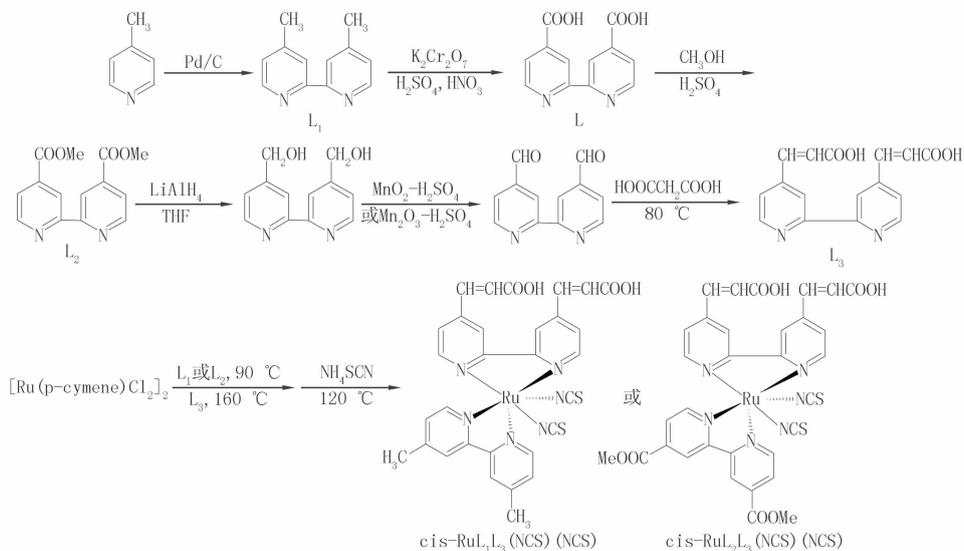


图1 合成路线

#### (2) 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸(L)

13.6 mmol L<sub>1</sub>、70 mL 浓硫酸和 54.4 mmol 重铬酸钾在 70 °C 反应 5 h; 经过滤所得固体与 70 mL 浓硝酸回流 4 h; 稀释、过滤得白色粉末产物 3.02 g, 产率 91%, 熔点 >300 °C, 与文献[10]一致。<sup>1</sup>HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>), $\delta$ :7.91(m,2H),8.85(s,2H),8.92(d,2H),13.83(s,2H),与文献[10]一致。

#### (3) 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸甲酯(L<sub>2</sub>)

12.8 g L, 300 mL 甲醇和 50 g (98%) 硫酸回流反应 24 h; 经稀释、中和、萃取和浓缩后, 得到灰白色针状晶体产物 12.8 g, 产率 92%, 熔点 211.1~211.9 °C, 文献[11]值 210~211 °C。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>), $\delta$ :3.93(s,6H),7.95(d,2H),8.86(s,2H),8.95(d,2H),与文献[11]一致。

#### (4) 4,4'-二羟甲基-2,2'-联吡啶

按照报道的方法<sup>[12]</sup> 可得白色粉末产物, 产率 86%, 熔点 173.0~173.8 °C, 与文献[13]一致。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>), $\delta$ :4.62(d,4H),5.52(s,2H),7.36(m,2H),8.39(d,2H),8.59(d,2H),与文献[13]一致。

#### (5) 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲醛

按照报道的方法<sup>[14-16]</sup> 可得淡黄色粉末产物, 产率 40%, 熔点 194.3~196.5 °C, 与文献值[16]一致。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>), $\delta$ :7.91(m,2H),8.82(m,2H),9.01(m,2H),10.21(s,2H),与文献[17]一致。

#### (6) 2,2'-联吡啶-4,4'-二丙烯酸(L<sub>3</sub>)

4 g 4,4'-二甲醛-2,2'-联吡啶、10 g 丙二酸和 60 mL DMF 在 80 °C 反应 4 h; 经抽滤和烘干, 得到白色粉末产物 5.1 g, 产率 91%, 熔点 >300 °C。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>), $\delta$ :6.84(d,2H),7.67(d,2H),7.79(d,2H),8.54(s,2H),8.76(d,2H),12.75(s,2H),与文献[18]一致。

### 1.2.2 联吡啶钌光敏染料

0.8 mmol 对伞花烃二氯化钌二聚体[Ru(p-cymene)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、90 mL DMF 和 1.65 mmol 配体化合物 L<sub>1</sub> 或 L<sub>2</sub>, 加入到 500 mL 烧瓶中, 在氩气保护和避光条件下, 升温至 90 °C 反应 3 h; 加入 1.65 mmol L<sub>3</sub>, 升温至 160 °C, 反应 8 h; 降温至 120 °C, 加入 60 mmol NH<sub>4</sub>SCN, 继续反应 6 h; 体系经抽滤、浓缩和过滤, 然后用葡聚糖凝胶 Pharmadex LH-20 层析柱层纯化, 即得 0.50 g 黑色粉末产物 cis-RuL<sub>1</sub>L<sub>3</sub>(NCS)(NCS) (产率 90%, 熔点 >300 °C) 或 0.58 g 黑色粉末产物 cis-RuL<sub>2</sub>L<sub>3</sub>(NCS)(NCS) (产率 92%, 熔点 >300 °C)。

### 1.3 紫外-可见光谱测试

参考文献[19]方法, 将光敏染料制成 150  $\mu$ mol/L 溶液测定。

## 1.4 电化学性能测试

参考文献[19]方法,将光敏染料制成 4 mmol/L 溶液测定.

## 1.5 光电性能测试

将市售 N3 染料、*cis*-RuL<sub>1</sub>L<sub>3</sub>(NCS)(NCS)和 *cis*-RuL<sub>2</sub>L<sub>3</sub>(NCS)(NCS)进行对比测试. DSSCs 制作工艺参照文献 [20];测试方法参考文献[5],光照强度为 100 mW/cm<sup>2</sup>(AM 1.5)进行测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 目标物结构表征

#### 2.1.1 *cis*-RuL<sub>1</sub>L<sub>3</sub>(NCS)(NCS)

由于化合物是顺式立体结构,每个氢的化学环境都不相同. 吡啶环上的氢 Ar-H:  $\delta$ 7.51~9.25 (12 H); 烯键上的氢=C-H:  $\delta$ 6.94~7.45 (4H); 甲基的氢-CH<sub>3</sub>:  $\delta$ 2.39(s, 3H)和  $\delta$ 2.65(s, 3H)为, 羧基氢-COOH:  $\delta$ 12.88(s, 2H).  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3433, 3046, 2939, 1635, 1617, 1535, 1418 分别为 O-H, =C-H, -CH<sub>2</sub>-H、烯键 C=C、吡啶环上的 C=C, C=N 和 -CH<sub>2</sub>-的伸缩振动; 1475 为 -CH<sub>3</sub> 弯曲振动; 2101 为 N=C=S 特征吸收; 1701 为 C=O 的特征吸收.

#### 2.1.2 *cis*-RuL<sub>2</sub>L<sub>3</sub>(NCS)(NCS)

吡啶环上的氢 Ar-H:  $\delta$ 7.78~9.39 (12 H); 烯键上的氢=C-H:  $\delta$ 6.97~7.61 (4H); 酯甲基的氢-CH<sub>3</sub>:  $\delta$ 3.87(s, 3H)和 4.02(s, 3H); 羧基氢-COOH:  $\delta$ 12.88(s, 2H).  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>): 3432, 3059, 1636, 1609, 1541, 1407 分别为 O-H, =C-H、烯键 C=C、吡啶环的 C=C, C=N, -CH<sub>2</sub>-的伸缩振动峰; 2907 和 1474 为 -CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰; 1312 和 1262 为 C-O-C 弯曲振动峰; 1230~1186 为酯 C=O 振动; 2102 为 N=C=S 特征吸收; 1712 为羰基的特征吸收.

### 2.2 紫外-可见吸收

各光敏染料的紫外-可见吸收光谱如图 2. 从图 2 可以看出,两种光敏染料在可见光区分别存在最大吸收波长 521 和 545 nm,说明对可见光的吸收能力非常好,符合光敏染料的要求<sup>[21]</sup>.

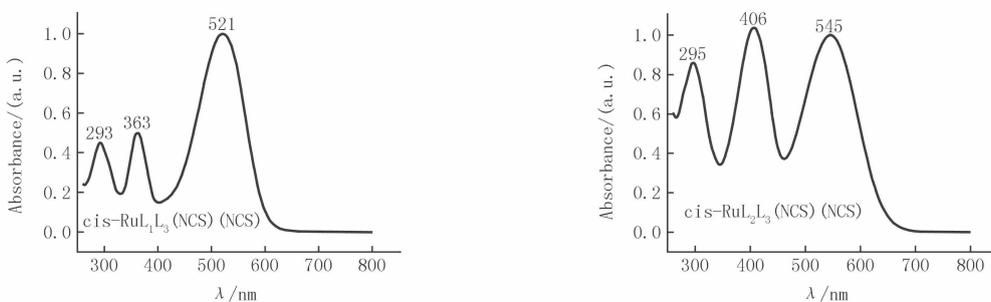


图2 各光敏染料的紫外-可见吸收光谱图

### 2.3 电化学性能

各光敏染料的循环伏安曲线图如图 3.

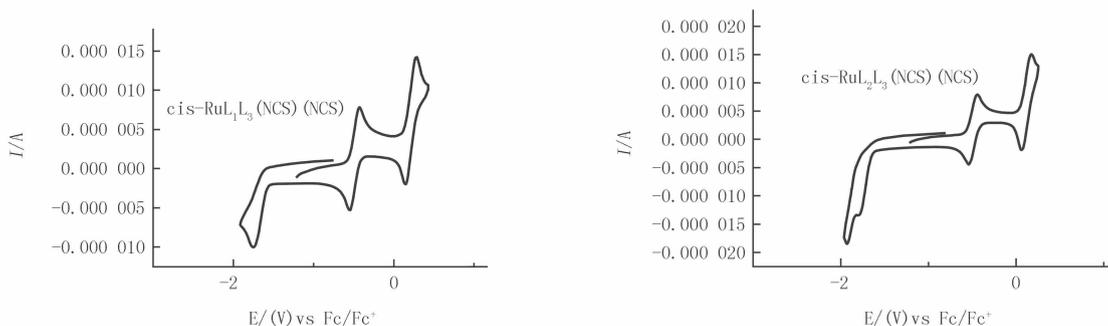


图3 各光敏染料循环伏安曲线图

标准氢电极(NHE)电位相对于真空能级为 $-4.5\text{ eV}$ ,由电化学结果计算能级的公式为 $E_{\text{HOMO}} = I_p = eE^{\text{ox}} + 4.5$ 和 $E_{\text{LUMO}} = E_A = eE^{\text{red}} + 4.5$ .

用饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,它相对于NHE电位为 $0.24\text{ eV}$ ,则按照公式 $E_{\text{HOMO}} = eE^{\text{ox}} + 4.5 + 0.24 = eE^{\text{ox}} + 4.74\text{ eV}$ 和 $E_{\text{LUMO}} = eE^{\text{red}} + 4.5 + 0.24 = eE^{\text{red}} + 4.74\text{ eV}$ 计算能级.

能量带隙利用公式 $E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ 进行计算,能量带隙计算值结果见表1.

表1 合成的光敏染料的带隙计算值

| 光敏染料   | $E_{\text{HOMO}}$ | $E_{\text{LUMO}}$ | $E_g/\text{eV}$ |
|--|-------------------|-------------------|-----------------|
| cis-RuL <sub>1</sub> L <sub>3</sub> (NCS)(NCS) | -5.04             | -3.17             | 1.87            |
| cis-RuL <sub>2</sub> L <sub>3</sub> (NCS)(NCS) | -4.91             | -3.33             | 1.58            |

可见光的能量范围为 $1.62\sim 3.11\text{ eV}$ ,理论上光敏染料的带隙值在该范围内的值越小,对可见光的吸收转换能力越好.由表1可以看出,两种光敏染料的带隙值分别为 $1.87\text{ eV}$ 和 $1.58\text{ eV}$ ,说明它们在可见光区容易受到激发,产生光电转换效应,符合光敏染料的要求<sup>[21]</sup>.

## 2.4 电池器件光电性能

测试各电池器件的J-V工作曲线如图4所示.

在模拟太阳光(AM 1.5,  $100\text{ mW}/\text{m}^2$ )的照射下,各电池测试数据列于表2.

由表2可知,三者能量转换效率分别达到了 $8.79\%$ 、 $10.21\%$ 和 $9.97\%$ .在相同条件下,与N3染料相比,两种新光敏染料的DSSCs表现出了更高的光电转换效率,均有更好的光电转换性能.

## 3 结论

本文设计合成了两种新的联吡啶钌光敏染料.对它们的紫外-可见、电化学性能和电池器件光电性能进行了测试,两者DSSCs的光电转化率分别达到 $10.21\%$ 和 $9.97\%$ ,证明新的光敏染料的性能,都超过了N3光敏染料的综合性能,取得了较高的能量转换效率.设计合成简单高效的联吡啶钌染料敏化电池,比结构复杂的该类染料更具实际意义.

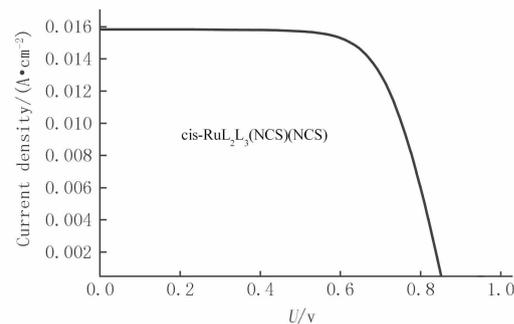
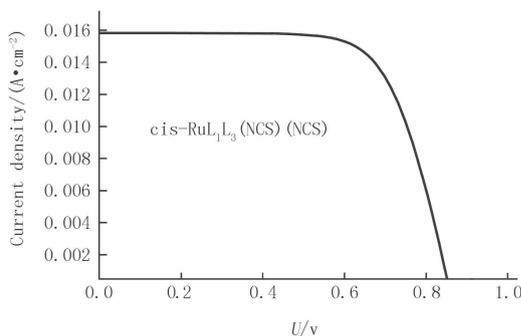
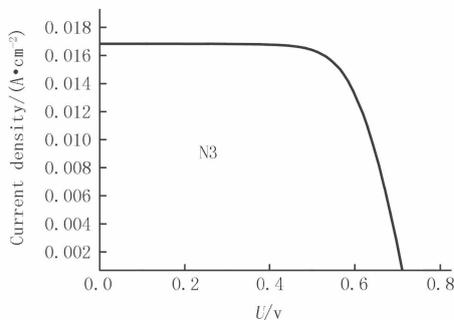


图4 各电池的J-V工作曲线图

表2 电池器件性能参数表

| 样品序号   | 短路电流密度/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | 开路电压/mV | 填充因子/% | 转换效率/% |
|--|--|---------|--------|--------|
| N3   | 16.82                                      | 716.05  | 70.77  | 8.79   |
| cis-RuL <sub>1</sub> L <sub>3</sub> (NCS)(NCS) | 15.83                                      | 856.65  | 69.78  | 10.21  |
| cis-RuL <sub>2</sub> L <sub>3</sub> (NCS)(NCS) | 16.54                                      | 733.35  | 73.33  | 9.97   |

## 参 考 文 献

- [1] 杨宏训,黄妙良,韩鹏,等.染料敏化太阳能电池研究进展[J].材料导报,2006,20(9):120-127.
- [2] Oregam B,Grätzel M. A low-cost,high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films[J]. Nature,1991,353:737-739.
- [3] 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(11):1409-1424.
- [4] 鲁厚芳,闫康平,涂铭旌.光敏染料在Grätzel型太阳能电池上的应用及其研究进展[J].化学试剂,2005,24(1):11-15.
- [5] 杨翠翠,孔志霞,崔京南.用于染料敏化太阳能电池的茚并吡嗪类染料的合成[J].精细化工,2011,28(7):633-638.
- [6] 文丹,张正涛,付成.钙钛矿太阳能电池中吸光材料的发展现状[J].江汉大学学报,2016,44(3):209-214.
- [7] 李新利,李丽华,黄金亮,等.新型钙钛矿太阳能电池研究进展[J].现代化工,2016,36(9):44-48.
- [8] Cid J,Garcia M,Yum J,et al. Structure-function relationships in unsymmetrical zinc phthalocyanines for dyesensitized solar cells[J]. ChemEur J,2009,15(20):5130-5137.
- [9] 吴晓宏,杨占成,秦伟,等.钌催化法合成4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶[J].有机化学,2006,26(2):260-262.
- [10] Rukkiat J,Yurana T,Kittiya W. A cheap ayntheticroute to commercial euthenium N3 dye for sensitizing solar sell applications[J]. Adv-MaterRes,2012,488-489:1049-1054.
- [11] Matthias S,Bernhard S,Helmar G,et al. Synthesis and characterisation of poly(bipyridine)ruthenium complexes as building blocks for heterosupramolecular arrays[J]. EurJInorgChem,2008,(21):3310-3319.
- [12] 任钊,张亚勋,张立攀,等.2,2'-联吡啶-4,4'-二甲醇的绿色合成[J].河南科学,2015,33(10):1721-1723.
- [13] Puodziukynaite E,Oberst J,Dyer A,et al. Establishing dual electrogeneratedchemiluminescence and multicolor electrochromism in functionalionic transition-metal complexes[J]. J AmChemSoc,2012,134(2):968-978.
- [14] 张立攀,翟凤英,郭良起,等.2,2'-联吡啶-4,4'-二甲醛的绿色合成方法[J].河南科学,2013,31(1):40-42.
- [15] 张立攀,翟凤英,左超凡.碘法制备2,2'-联吡啶-4,4'-二甲醛[J].河南科学,2012,30(3):325-326.
- [16] 王永,张立攀,郭良起,等.氧化法合成2,2'-联吡啶-4,4'-二甲醛[J].河南科学,2011,29(12):1433-1435.
- [17] Olivier M,Jean-paul G,Thierry R,et al. Design and synthesis of 4,4'- $\pi$ -conjugated[2,2]-bipyridines;a versatile class of tunable chromophores and fluorophores[J]. New J Chem,2001,25(12):1553-1566.
- [18] Klein C,Nazeeruddin K,Liska P,et al. Engineering of a novel ruthenium sensitizer and its application in dye-sensitized solar cells for conversion of sunlight into electricity[J]. InorgChem,2005,44(2):178-180.
- [19] 孙晓,苏建利,朱生勃,等.三苯胺双供体类染料敏化剂的合成与性能[J].精细化工,2015,32(10):1167-1189.
- [20] Ito S,Murakami T,Comte P,et al. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%[J]. Thin Solid Films,2008,516(14):4613-4619.
- [21] 李位,白福全,陈杰,等.理论研究染料敏化太阳能电池[J].分子科学学报,2013,29(6):441-447.

## Synthesis and Characterization of Two New Ruthenium Bipyridine Photosensitive Dyes

Zhang Lipan, Guo Qingzhao, Ren Zhao, Wang Yong

(Henan Commerce Science Institute Co. Ltd., Zhengzhou 450002)

**Abstract:** Two new ruthenium bipyridine photosensitive dyes with different ligands were synthesized from substituted 2, 2'-bipyridine. The structures of the dyes and their intermediates were characterized by IR and <sup>1</sup>HNMR. The photophysical and electrochemical properties of the dyes were studied, and the results were satisfactory; the maximum absorption wavelengths in the visible region of them were 521 nm and 545 nm, and the calculated values of the band gaps were 1.87 eV and 1.58 eV. The photoelectric conversion efficiencies of the dyes based DSSCs were 10.21% and 9.97%.

**Keywords:** ruthenium bipyridine; photosensitive dye; synthesis; dye-sensitized solar cells; photoelectric conversion efficiency

[责任编辑 王凤产]