

DOI: 10.13208/j.electrochem.160143

Artical ID:1006-3471(2016)04-0340-16

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(4): 340-355

Http://electrochem.xmu.edu.cn

卟啉及其光电化学研究进展

刘双双¹, 鲁建峰², 王鸣魁^{1*}

(1. 华中科技大学 武汉光电国家实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 莫纳什大学材料科学与工程学院, 澳大利亚, 维多利亚州 墨尔本 克莱顿 3800)

摘要: 卟啉及金属卟啉在自然界中广泛存在, 其光学、电化学等特性可通过分子结构中多个反应位点进行调控. 随着全球能源环境问题日益凸显, 卟啉在太阳能电池、光催化制氢领域的研究成为热点. 本文简介了作者课题组近年来通过国内外合作开展的 D- π -A 结构卟啉分子结构改性及其对光电化学性质和器件光伏特性影响的进展, 并对未来卟啉光电化学研究的发展进行了简要的探讨.

关键词: 卟啉; 太阳能电池; 光解水; 光电化学

中图分类号: O646

文献标识码: A

卟啉是卟吩环进行取代后衍生物的总称 (图 1A). 卟啉分子中 4 个吡咯通过次甲基在 α - 位连接形成大环共轭结构. 卟啉分子有 18 个 π 电子, 满足 $4n+2$ 规则, 具有芳香性, 当吡咯环内氮上质子被金属离子取代后即形成金属卟啉配位物 (图 1B)^[1]. 卟啉及其衍生物广泛存在于生物体内, 尤其是与能量转移相关的重要细胞器 (如植物叶绿素中的镁卟啉), 是植物细胞进行光合作用的关键. 如图 1A 所示, 卟吩大环共轭结构上有两种反应位点, 其中 5、10、15、20 位点称为 meso 位, 2、3、7、8、12、13、17、18 位点称为 β 位. 因此, 卟啉分子中有多个反应活性位点, 可设计合成多种结构并赋予特殊的性质, 使其在光信息存储、非线性光学材料、光催化剂、能量捕获和传递等方面有较多的应用^[2-7]. 近年来, 能源环境问题凸显, 在新能源方面的应用成为卟啉研究的一个热点. 本文对卟啉, 特别是具有 D- π -A 结构的卟啉, 在染料敏化太阳能电池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) 以及卟啉在光电催化制氢方面的应用研究进行介绍.

1 卟啉在染料敏化太阳能电池中的应用研究

图 2 是 DSSC 的结构示意图, 电池由介孔二氧化钛或其它半导体氧化物纳米晶薄膜吸附敏化剂构成的光阳极、电解质、对电极组成. 纳米晶介孔

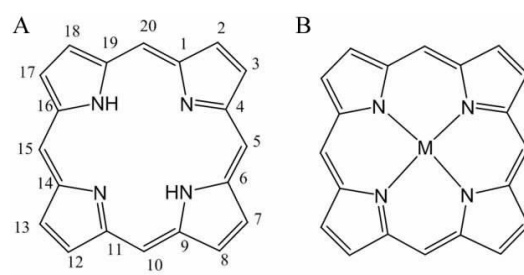


图 1 卟吩(A)及金属卟吩(B)的结构

Fig. 1 The molecular structures of porphyrine (A) and metal porphyrins (B)

膜半导体电极, 起着支撑光敏染料、接受和传递电子的作用^[8]. 纳米晶薄膜应至少具有以下特性: 具有高比表面积、可以吸附足够的染料、纳米晶之间有很好的电接触, 并且与染料分子和电解质之间要能级匹配, 如纳米二氧化钛、纳米氧化锌等. 电解质性质对器件的转换效率和稳定性具有决定性影响, 需要保证染料能够快速再生的同时界面电荷复合反应尽量少. 目前, DSSC 使用较多的电解质主要包括液态、固态、准固态电解质. 对电极的主要作用是还原电解质中的氧化态物质, 或收集空穴传输材料中的空穴, 载 Pt 的 FTO 目前是应用最广的对电极材料. 而敏化剂则将光子变为自由电荷, 并通过注入半导体纳米晶最终转变成电能,

其要求是有宽的光谱吸收范围和高的摩尔消光系数、在结构上具有吸附基团、染料复合和聚集程度小、稳定性好、合成过程相对简单等。

图 3 描述了 DSSC 的工作原理。当合适能量的光子照射到吸附在纳米半导体氧化物薄膜上的染料(D)时,染料吸收光子,分子内的电子由基态跃迁到激发态。激发态(D^*)的电子注入二氧化钛薄膜的导带,自身变为氧化态(D^+)。注入的电子经由二氧化钛的导带,到达膜与导电玻璃片的接触面并在导电玻璃片上汇集,然后通过外电路流向对电极;电子在对电极与电解质中的电子受体(I_2)反应,转化为电子供体(I^-)。电解质中的电子供体和氧化态的染料分子(D^+)反应生成 I_2 ,染料得以再生,从而完成一个光电化学循环。在整个过程中还有可能出现以下两种对电池器件效率不利的复合反应:1) 半导体导带上的一部分光生电子与染料阳离子反应;2) 半导体导带上的一部分光生电子与电解质中氧化态离子反应,应尽量减少发生此类复合反应。一般来说,半导体的导带位置略低于($>0.2\text{ eV}$)染料的激发态能级为佳,而碘电解质的氧化还原电位高于($>0.3\text{ eV}$)染料的基态能级比较合适^[9]。

DSSC 性能的好坏主要通过入射单色光光电转换效率(IPCE)、光电流-电压曲线(I - V 曲线)进行表征。IPCE 主要受光捕获效率(η_{LHE})、激发态染料将电荷注入到半导体中的量子效率(Φ_{inj})、注入电子收集效率(η_{cc})3 个因素的影响。与 3 个过程关

系的具体表达式如下: $IPCE=\eta_{LHE}\times\Phi_{inj}\times\eta_{cc}$;由 I - V 曲线可以得到短路电流(I_{sc})(为了统一不同面积大小的电池器件通常将短路电流除以电池面积得到短路电流密度 J_{sc}),开路电压(V_{oc}),填充因子(FF),光电转换效率 (PCE/ η)。 $\eta=\frac{P_{max}}{P_{in}}=\frac{J_m\times V_m}{P_{in}}=\frac{V_{oc}\times J_{sc}\times FF}{P_{in}}$,其中 P_{max} 是最大输出功率, P_{in} 是入射

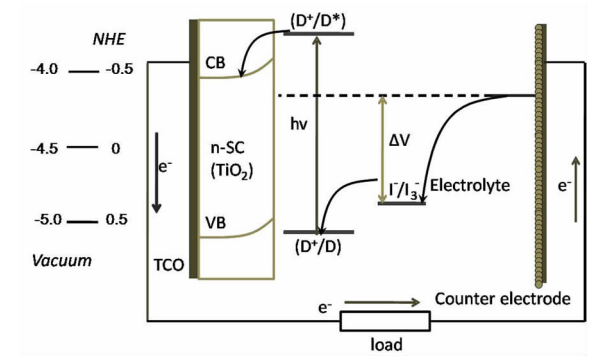


图 3 染料敏化太阳能电池工作原理
Fig. 3 The operating principle of dye-sensitized solar cell

光功率。在此种工作机制下 DSSC 实现了较为理想的电池性能,处于介孔结构上的染料,可有效地捕获光子和进行电荷转移。但是大比表面积介孔薄膜的使用增加了复合反应的机率,导致电压损失。理论上 DSSC 的最大开路电压为光照下半导体纳米晶的费米能级与氧化还原对的氧化还原电位之差^[10]。

染料敏化太阳能电池具有柔性、颜色可调等特点,因此备受关注。在满足自然采光需求(透过率 $>30\%$)的前提下:可以实现红、绿、黄颜色可调的高效率的 DSSC,室内弱光条件下光电转化效率

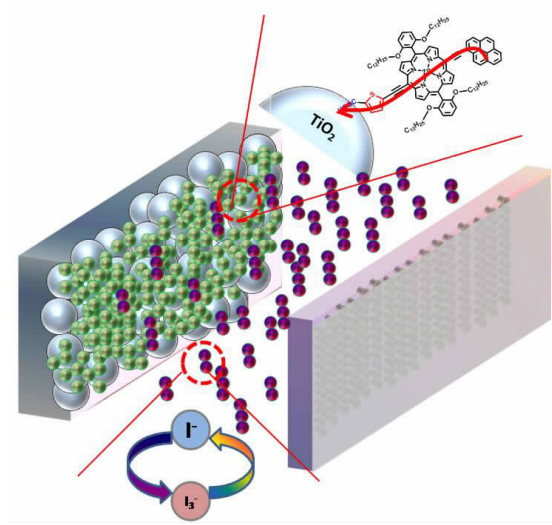


图 2 染料敏化太阳能电池结构
Fig. 2 The structure of dye-sensitized solar cell

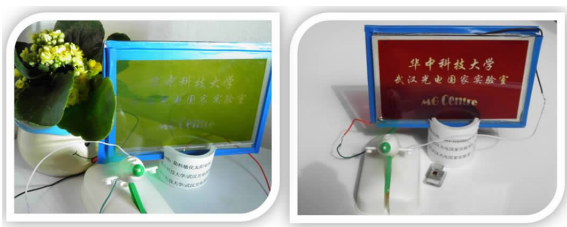


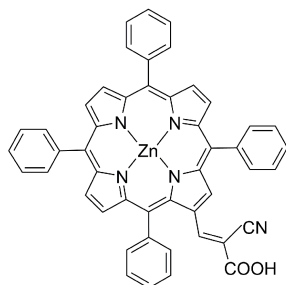
图 4 利用染料制备不同颜色敏化太阳能电池
Fig. 4 Colorful dye-sensitized solar cells using different dyes

高达 15%, 为现代智能家居装置和可穿戴、移动电子、传感器设备提供源源不断的电源. 图 4 是作者课题组制备的染料敏化太阳能电池, 具有颜色鲜艳/可调的显著特点.

染料敏化太阳能电池中敏化剂分子吸收光形成激发态需要满足两个条件: 1) 辐射光必须大于跃迁能量 (第一原则); 2) 电磁辐射能够导致量子态从 0 到 1 跃迁. 分子吸光理论认为光子辐射和功能分子之间的相互作用导致分子内部电荷重新分布, 形成跃迁偶极矩. 跃迁偶极矩决定了敏化剂分子的吸光能力, 即分子光激发后过渡态的振荡强度. 近年来, 科研工作者对钌染料、有机染料、卟啉染料等染料 DSSC 中的应用做了深入的研究. 钌染料由于配体和金属核之间的能量和电荷转移, 钌染料的吸收光谱可以从紫外光延伸到近红外区域. 1993 年, Grätzel 等对钌配合物染料的无机配体部分进行了深入研究, 发现以硫氰根为配体的染料在 DSSC 中的应用最为有利, 并首次报道了 10% 的效率^[10]. 尽管钌染料表现出优异的光电性能, 但其分子中含有稀有金属, 合成成本相对较高, 限制

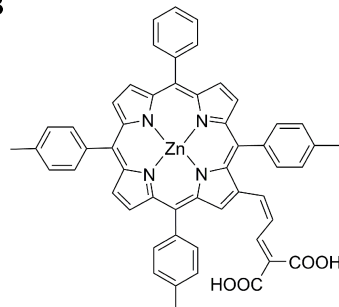
了钌染料大规模使用. 有机染料虽然具有结构多样、合成简单、吸光能力强等优点^[11], 同时也伴随着如稳定性较差、吸收带宽一般较窄 (100 ~ 200 nm)、对太阳光谱的捕获能力有限等缺点^[12-14]. 而卟啉电子结构易于调整, 具有吸光能力强、激发态稳定等特点, 因此显示出极好的发展潜力. 卟啉捕获光子的能力很强. 卟啉有两个特征吸收峰, 分别为在 400 ~ 450 nm 的 S 带 (或称为 Soret 带) 和 500 ~ 650 nm 的 Q 带. 1993 年卟啉第一次作为光敏化剂应用于 DSSC 中, 获得 2.6% 的光电转换效率^[15], 引起了科研人员的关注. 但此后卟啉敏化太阳能电池 (PSSC) 的研究并没有获得较明显的进展. 直到 2005 年, Grätzel 等人设计并合成了氰基丙烯酸基团作为锚基的卟啉染料 Zn-3 (图 5A), 使用 I_2/I_3^- 体系电解质电池可以获得 5.6% 的光电转换效率^[16]. 在卟啉分子 Zn-3 的锚基部分引入具有吸电子特性的氰基, 其分子结构更加稳定, 并使其吸收光谱的 S 带发生了红移. 2007 年, Officer 和 Nazeeruddin 等在卟啉 meso 位引入甲基苯, 并将丙二酸作为锚基合成了一种新分子 (结构如图 5B), 获得 7.1% 光电

A

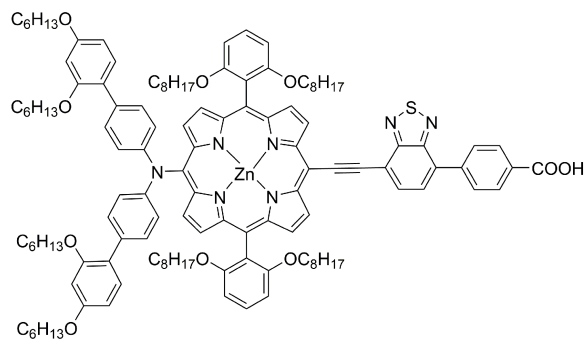


Zn-3

B

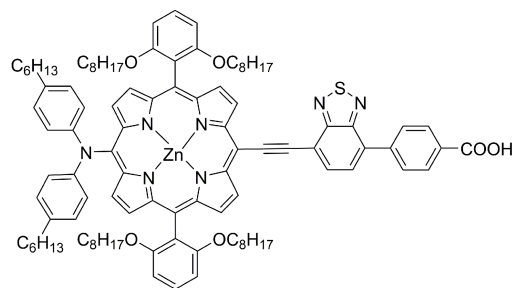


C



SM315

D



GY50

图 5 卟啉分子的结构式

Fig. 5 The structures of various porphyrin molecules

转换效率^[17]。随后卟啉染料有了较快的发展。2014年,Grätzel等设计、合成卟啉染料 SM315(图 5C),在分子结构的电子受体部分引入 2,1,3- 苯并噻二唑基团,使用 $\text{CO}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 体系电解质和 $10.5\ \mu\text{m}$ 厚度的 TiO_2 (透明层 + 散射层),电池获得了 13% 光电转换效率^[18],这是目前卟啉染料敏化太阳能电池中最高光电转换效率。2014 年,作者等^[19]报道茈为电子给体,2-甲酸噻吩为电子受体的卟啉,使用 I_2/I_3^- 体系电解质电池实现了 8.74% 的光电转换效率。同年,Grätzel 等设计、合成类似结构的卟啉染料 GY50(图 5D),获得了 12.75% 的光电转换效率^[20]。

研究发现,与常规的钌配合物电池比较,卟啉染料敏化太阳能电池产生的光电流往往较低,这与卟啉染料在 $500\sim 550\ \text{nm}$ 和 $> 650\ \text{nm}$ 波长之间光子捕获能力较弱以及卟啉分子的大环平面共轭结构导致界面复合严重有关。因此,近年来科研工作者主要通过卟啉染料分子结构设计以及改变电解液的组分来提高卟啉染料敏化太阳能电池的短路和电流开路电压。 I_2/I_3^- 是一种常规电解质氧化还原对,但 I_2/I_3^- 电对的平衡电势相对较负 ($0.40\ \text{V vs. NHE}$),限制了器件开路电压。研究发现,三联吡啶钴配合物 ($\text{CO}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) 具有比 I_2/I_3^- 更正的平衡电势 ($\sim 0.57\ \text{V vs. NHE}$),为提高染料敏化太阳能电池开路电压提供了可能。作者^[21]利用 $\text{CO}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 三联吡啶作为电解质中的氧化还原对,制备的卟啉 LW5 敏化太阳能电池,器件在标准测试条件下开路电压可达到 $805\ \text{mV}$,比同等条件下钌配合物染料敏化太阳能电池的开路电压高 $\sim 50\ \text{mV}$ 。Grätzel 等利用钴电解液,制备的卟啉 SM315 敏化太阳能电池最高开路电压可达 $910\ \text{mV}$,器件光电转换效率接近 13%^[14]。

不同染料共敏化可提升器件的光捕获能力,是有效提高 PSSC 器件光电转换效率的一种方式。研究发现,共敏化还可以减少界面电子复合,从而提高器件的开路电压。Diau 和 Lin 等^[22]研究了 LD31 与 AN-4 共敏化,发现单一 LD31 敏化器件的开路电压 $699\ \text{mV}$,共敏化电池器件电压提高到了 $704\ \text{mV}$,同时短路电流从 $20.02\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高到 $20.27\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,电池光电转换效率达到 10.3%。2011 年,Grätzel 等^[23]用卟啉染料 YD2-o-C8 和有机染料 Y123 共敏化,电池光电转换效率达到 12.3%。作者等^[24]用卟啉染料 LW4 与钌染料 KW1 共敏化,得到了 10.5% 的光电转换效率。电池采用

共敏化的方式时,影响器件性能的因素较多,如需要考虑不同敏化剂之间的光谱匹配、敏化剂的吸附能力、分子在 TiO_2 界面作用等。因此,科研工作者更倾向通过卟啉分子结构调整,达到提高器件的光捕获能力、减小界面电子损失、抑制染料聚集等目的,最终实现高效率的卟啉染料敏化电池器件。

为进一步提高卟啉染料的光捕获能力,科研人员将有机染料的 D- π -A 结构设计思路应用于卟啉染料中,以卟啉环结构作为 π - 桥,在其两端接入电子给体和电子受体,报导了一系列优异光电性能的 D- π -A 结构的卟啉染料。另外,在这种设计思路下,作者等^[25]还设计合成了 D- π -D-A 型的卟啉染料,获得了 6.50% 的光电转换效率。以下针对近年来本课题组及其他课题组对 D- π -A 结构卟啉染料的 A(电子受体)部分以及 π - 桥进行改性探究总结对其光电化学性能及其在染料敏化太阳能电池光伏性能的影响。

1.1 改性 D- π -A 结构卟啉分子的电子受体部分

拓展卟啉的光捕获范围成为提高 DSSC 的关键。作者总结扩展卟啉的光捕获范围通常有两种途径:其一为延伸卟啉的共轭链长(达到增加分子吸光截面积的目的),其二是破坏分子结构的对称性增加卟啉分子的极性(达到提高激发态偶极距的目的)^[26]。从这两种策略出发,设计合成了多种卟啉染料,并成功于 DSSC 领域^[27]。以下主要讨论通过对电子受体部分的结构进行改造及其结构变化对光电化学性质的影响。

1) 改变电子受体的结构

作者研究小组通过改变 D- π -A 卟啉结构中的电子受体部分,调整卟啉染料的对称性,并探测对其光电化学性质的影响^[28]。采用明星染料分子 LD14 作为参比染料,固定电子给体和卟啉环,用氰基乙酸替换羧基,设计合成得到 LW1 卟啉。以 LW1 为基础,一方面用给电子能力更强的噻吩或 3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)取代受体共轭基中的苯基,得到 LW2 与 LW3 卟啉;另一方面,考虑到氰基乙酸含有可自由旋转的乙烯基结构,设计合成了以 2-炔基 5-羧基噻吩这种直链共轭基团作为电子受体的卟啉染料 LW4。4 个卟啉染料的结构式如图 6 所示。LW1-LW4 卟啉及 LD14 卟啉的紫外-可见吸收光谱如图 7。实验结果表明,LW1-LW4 的 S 带与 Q

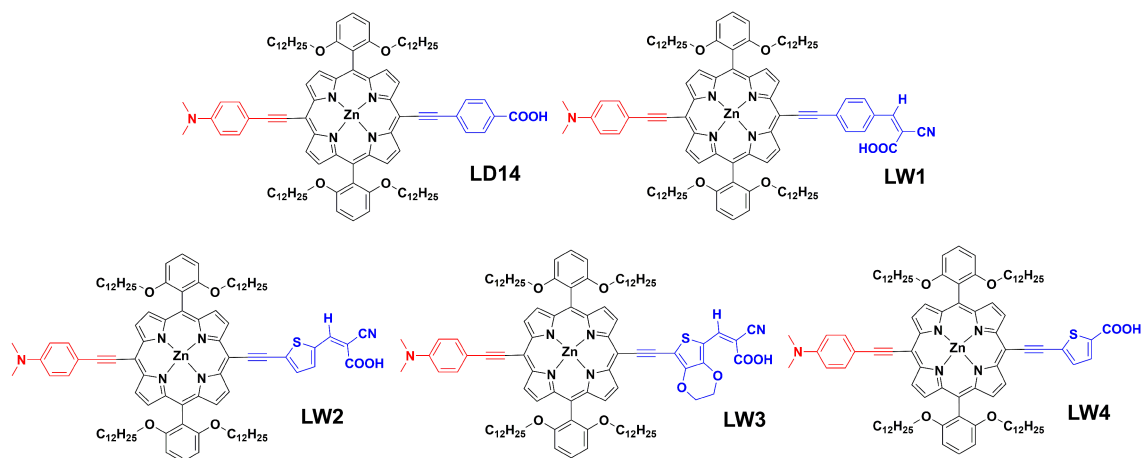


图 6 卟啉染料 LD14 及 LW1-LW4 分子结构

Fig. 6 The molecular structures of porphyrins LD14 and LW1-LW4

带吸收峰分别位于 467、463、481、462 nm 和 674、692、691、671 nm (图 7), 其相应的摩尔消光系数分别为 21.4×10^4 、 13.9×10^4 、 15.2×10^4 、 22.9×10^4 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\cdot \text{cm}^{-1}$ 和 5.6×10^4 、 6.2×10^4 、 6.3×10^4 、 5.6×10^4 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\cdot \text{cm}^{-1}$, 相对于参比染料 LD14 其吸收光谱范围呈现步进式红移。

LW1 染料的 Q 带吸收峰相对于参比 LD14 红移了 8 nm, 表明氰基乙酸结构有利于染料的吸收光谱红移。这种红移可能是 LW1 染料的共轭链比 LD14 有所增加, 或氰基乙酸的强拉电子能力使染

料极性增大引起的。LW2 与 LW3 的 Q 带吸收峰相比 LW1 分别红移了 18 与 17 nm。由于分子结构中其他组分相同, 因此可以认为将苯替换为噻吩和 EDOT 等富电子性的基团能够有效地拓宽染料的光捕获范围。另一方面, LW1-LW3 的 S 带和 Q 带的吸收强度比与 LD14 相比有明显降低。LW4 与 LD14 具有相同的直链吸附基团结构, 即以羧基直接偶联受体共轭基的电子受体, LW4 的 Q 带吸收峰相比 LD14 略微红移约 4 nm, 表明苯甲酸与 2-羧基噻吩对这类染料的吸收光谱作用类似。

图 8 给出了基于 LW1-LW4 的 DSSC 的电流密度-电压 (J-V) 曲线以及 IPCE 曲线。表 1 展示了电池的相关光伏参数开路电压 (V_{oc})、短路电流 (J_{sc})、填充因子 (FF) 以及光电转换效率 (η)。由表 1 可知, LW1-LW3 电池的开路电压分别为 0.648 V、0.685 V、0.657 V, 相比参比 LD14 电池, 当染料采用氰基乙酸作为吸附基团时, 电池的开路电压有所降低, 而采用直链羧基结构的 LD14 与 LW4 获得了更高的开路电压。在相同条件下, LD14 和 LW4 电池的开路电压分别为 0.730 和 0.751 V, LW1-LW4 与 LD14 电池的短路电流相差不大, 分别为 15.70、15.36、16.35、17.65 和 17.38 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。IPCE 测试表明, 基于 LD14、LW1、LW2、LW3 电池的 IPCE 截止波长呈现步进式红移。在其他部分结构不变的情况下, 氰基乙酸相比羧酸对染料的光捕获范围拓宽的能力更为突出。比较 LW1、LW2、LW3 可知, 具有 EDOT 受体共轭基的卟啉相比具有噻吩和苯结构的卟啉, 其光捕获范围更宽。LW4 电池的 IPCE 截止波长为 775 nm, 相比 LD14 电池

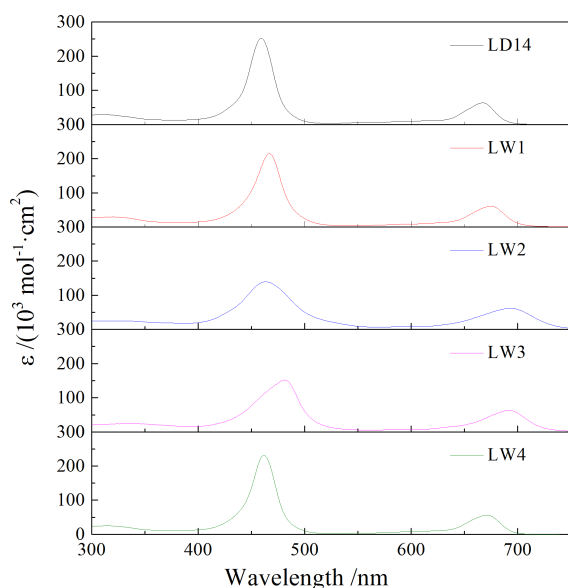


图 7 LD14 及 LW1-LW4 卟啉的紫外-可见吸收光谱

Fig. 7 The UV-VIS absorption spectra of porphyrins LD14 and LW1-LW4

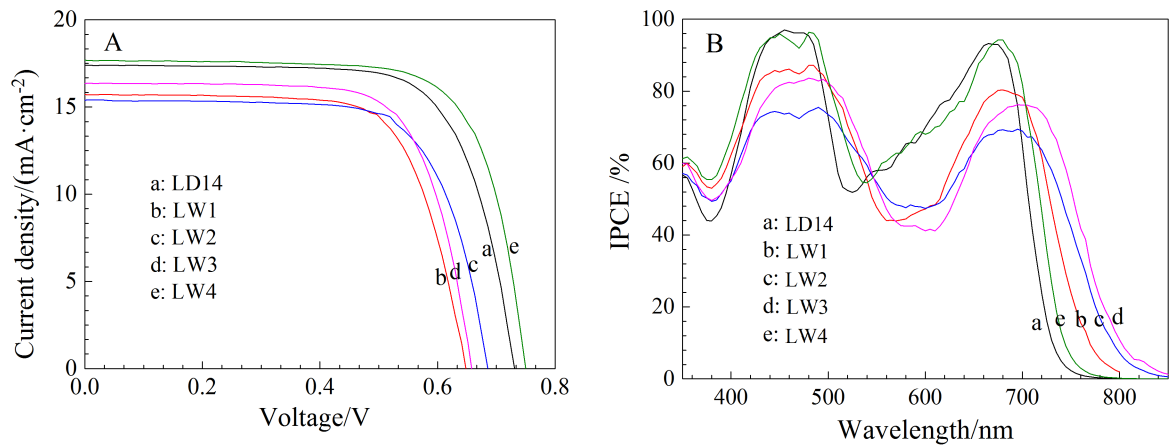


图 8 使用 LD14 及 LW1-LW4 卟啉结合碘电解质的 DSSC 器件:A. 电流密度-电压曲线;B. 入射单色光的光电转换效率曲线
Fig. 8 A. Current density-voltage curves of LD14 and LW1-LW4 based DSSC devices; B. The corresponding IPCE spectra

红移 15 nm,同样是以噻吩替换苯基而其他结构不变,LW2 比 LW1 电池的 IPCE 拓宽了将近 40 nm,其趋势明显减缓.

综上,具有噻吩或 EDOT 作为受体共轭基的卟啉染料,其光捕获范围拓宽到 850 nm. 但以氰基乙酸作为吸附基团,其吸附状态下自由旋转等结构特点使染料在介孔 TiO₂ 表面聚集堆积复合的可能性增加,相应的 DSSC 的开路电压较低. 以噻吩为受体共轭基,以羧酸为吸附基团的 LW4 染料,不仅有较宽的光捕获范围,同时其刚性结构也保证了相对高的开路电压.

2)延长电子受体共轭基团

延长染料的共轭区域是扩展染料吸收光谱的有效方法之一^[29-30]. 作者在 LD14 的结构基础上,将受体共轭基团的苯基延长为 2-苯基噻吩得到卟啉 LW5,随后,将LW5 的吸附基团替换为氰基乙酸得到卟啉 LW6^[21],LW5、LW6、LD14 及新型钴配

合物电解质的结构式如图 9 所示. LW5、LW6、LD14 的紫外-可见吸收光谱如图 10 所示. LW5 和 LW6,LD14 的 S 带与 Q 带吸收峰分别位于 466、471、457 nm 和 674、678、667 nm,其相应的摩尔消光系数分别为 28.3×10^4 、 $21.4 \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 6.6×10^4 、 $6.1 \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 25.4×10^4 和 $6.4 \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 与 LW5 与 LW6 卟啉相比,LD14 发生了不同程度的红移,其中 Q 带吸收峰相比 LD14 分别红移了 7 nm 和 11 nm. 可以推测,LW5 卟啉的红移是由于噻吩的引入增长了共轭长度引起的;而 LW6 卟啉相对 LW5 的红移的原因一方面可能是氰基乙酸的双键结构使分子的共轭链增长,另一方面可能是氰基乙酸的强拉电子能力使分子的极性增强. 相对于 LD14,LW5 与 LW6 的吸收光谱发生了不同程度的红移,也表明这两种染料相比 LD14 具有更好的光捕获能力.

利用钴配合物作为电解质氧化还原对,能够有效提高 DSSC 的开路电压,图 11 给出了基于 LW5、LW6 及 LD14 染料并利用新型钴配合物氧化还原电解质的 DSSC 的 *J-V* 曲线以及 IPCE 曲线. 表 2 给出了电池的相关光伏参数. 开路电压 (*V*_{oc}),短路电流 (*J*_{sc}),填充因子 (*FF*)以及光电转换效率 (η). LW5、LW6 和 LD14 电池器件的 *J*_{sc} 分别为 12.66、10.66、13.23 mA·cm⁻²,*V*_{oc} 分别为 805、759、810 mV,FF 分别为 0.75、0.74、0.73,光电转换效率分别为 7.75%、6.09%、7.93%. 图 11B 给出了 DSSC 的 IPCE 曲线,可以观察到,基于LD14,LW5 和 LW6 电池的 IPCE 截止波长呈现步进式红移,分别为 730、740 和 755 nm. 而在 550~580 nm区

表 1 基于卟啉 LW1-LW4 及 LD14 卟啉的 DSSC 器件光伏参数
Tab. 1 Photovoltaic parameters of DSSC devices based on LW1-LW4 and LD14 porphyrins

Dye	<i>J</i> _{sc} /(mA·cm ⁻²)	<i>V</i> _{oc} /V	FF	η /%
LW1	15.70	0.648	0.70	7.12
LW2	15.36	0.685	0.70	7.37
LW3	16.35	0.657	0.71	7.63
LW4	17.65	0.751	0.72	9.53
LD14	17.38	0.730	0.71	9.01

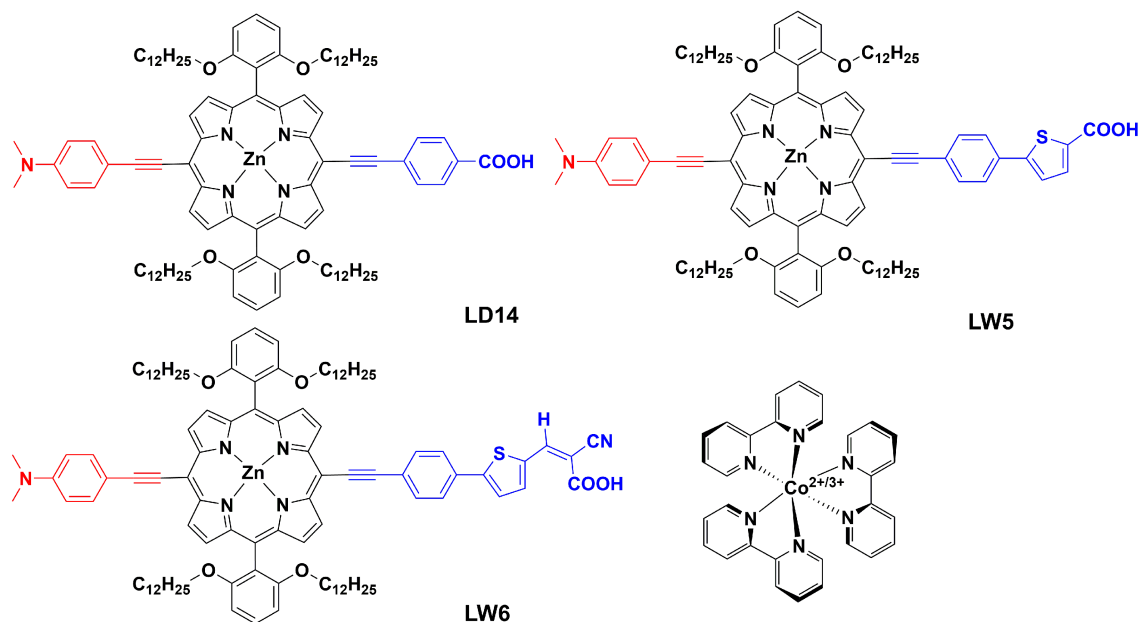


图 9 LD14、LW5 和 LW6 卟啉染料以及所用钴电解对的分子结构式

Fig. 9 The structures of LD14, LW5, LW6 porphyrins and the cobalt redox couple

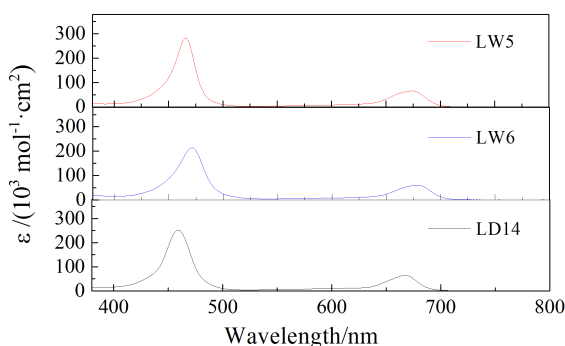


图 10 卟啉染料 LW5、LW6 及 LD14 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 10 The UV-VIS absorption spectra of porphyrins LW5, LW6 and LW14

域, LD14、LW5 和 LW6 染料的 IPCE 值明显逐渐降低, 这也解释了这 3 种染料的 DSSC 电池短路电路电流密度逐渐降低的趋势. 而对于 LW6 的 DSSC 开路电压低于 LW5 与 LD14 的 DSSC 的开路电压, 这与作者前期报道^[12]将氰基乙酸作为吸附基团, 其吸附状态下自由旋转等结构特点使染料在介孔 TiO_2 表面聚集堆积复合的可能性增加, 其相应的 DSSC 的开路电压较低^[28].

Diau 等在电子受体和乙炔基之间连接苯、萘、蒽、并四苯、并五苯等基团, 通过改变 π 共轭链长度来探究对卟啉分子及其敏化太阳能电池器件性

质的影响^[31]. 他们发现, 随着并苯数量的增加, 卟啉分子 Q 带的吸收光谱逐渐发生红移, 且 S 带和 Q 带之间的带隙减小. 这五种染料中, LAC3 (结构如图 12) 的器件效率最好 (5.44%), 而吸收光谱红移最多的 LAC5 的器件效率仅为 0.9%. 进一步研究发现, 尽管通过加入苯、萘、蒽、并四苯、并五苯等基团, S 带和 Q 带之间的带隙变窄, 并且 Q 带随着并苯数量增加而不断红移, 但分子的 LUMO 能级逐渐降低, 使染料激发态向 TiO_2 中电子注入效率降低, 因而电池的光电流减小, 如 LAC4、LAC5 器件效率较低.

延长卟啉染料受体共轭长度能够达到拓宽染料吸收光谱响应的目的, 但是过度增加共轭长度反而会降低 DSSC 的效率. 延长染料的受体共轭链会使相关 DSSC 电池的电子复合反应增加, 电子寿命降低, 降低电池效率.

3) 以吡啶为吸附基团的卟啉的设计合成及 DSSC 应用

羧基是目前所有染料主要采用的吸附基团, DSSC 中几乎所有的高效率染料都是以羧基作为吸附基团^[32]. 然而, 羧基通常会在吸附过程中释放一定数量的质子, 即染料的羧基与 TiO_2 表面的羟基发生反应时, 羧基的质子很容易扩散到 TiO_2 薄膜内进行类似掺杂的行为, 导致 TiO_2 的费米能级下降, 最终降低电池的开路电压^[33]. 另一方面, 有研

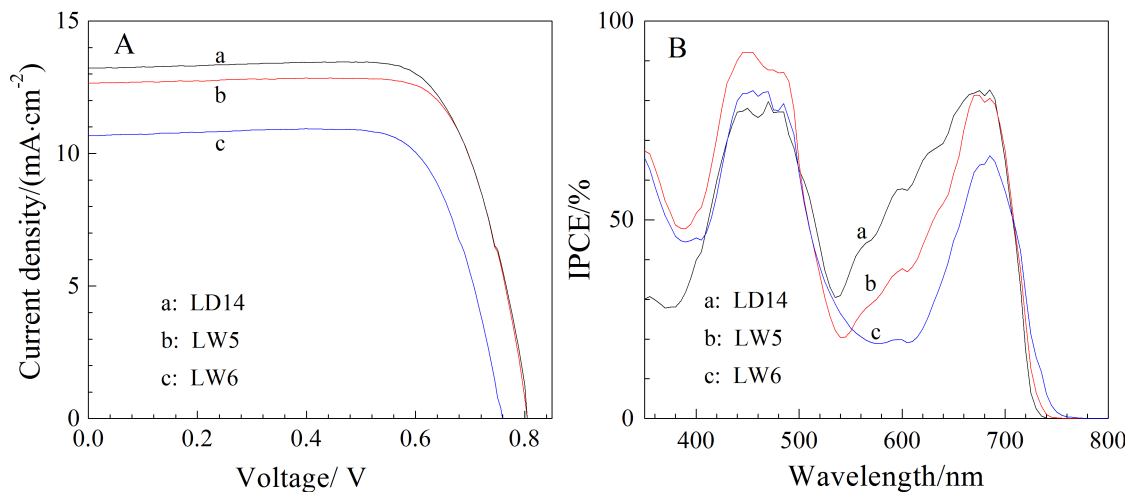


图 11 使用 LD14 及 LW5-LW6 卟啉结合新型钴配合物氧化还原电解质的 DSSC 性能曲线 A. 电流密度-开路电压曲线; B. 入射单色光的光电转换效率曲线

Fig. 11 A. Current density-voltage curves of LD14, LW5 and LW6 based DSSC; B. The corresponding IPCE spectra

表 2 基于 LW5-LW6 及 LD14 卟啉的 DSSC 器件光伏参数

Tab. 2 Photovoltaic parameters of DSSC devices based on LW5-LW6 and LD14 porphyrins

Dye	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
LW5	12.66	0.805	0.75	7.75
LW6	10.66	0.759	0.74	6.09
LD14	13.23	0.810	0.73	7.93

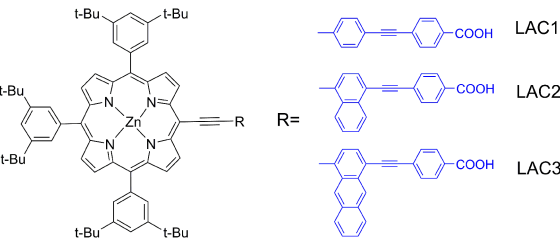


图 12 LAC1、LAC2 和 LAC3 分子结构图

Fig. 12 The molecular structures of porphyrins LAC1, LAC2 and LAC3

究推测,羧基吸附能力可能是影响 DSSC 稳定性的一个原因^[34]. 因此,对于非羧基吸附基团染料的探索一直是 DSSC 研究领域的方向之一. 基于这种研究趋势,作者设计合成了一种以吡啶为吸附基团的 D- π -A 卟啉染料 LW11 (如图 14). 为更好地研究吡啶在 D- π -A 结构中的作用,同时设计合成了

具有对称结构的 LW12 和 LW13^[7].
LW11-LW13 的紫外-可见吸收光谱如图 14 所示. LW11-LW13 的 S 带与 Q 带吸收峰分别位于 457、453、457 nm 和 670、657、662 nm,其相应的摩尔消光系数分别为 24.2×10^4 、 28.6×10^4 、 34.5×10^4 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\cdot \text{cm}^{-1}$ 和 5.7×10^4 、 3.6×10^4 、 4.6×10^4 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\cdot \text{cm}^{-1}$. 参比 LD14 卟啉的 S 带和 Q 带吸收峰 457 和 667 nm,摩尔消光系数为 25.4×10^4 和 6.4×10^4 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\cdot \text{cm}^{-1}$. 比较可知,LW11 与 LD14 卟啉的吸收光谱几乎相同,表明吡啶在 LW11 中能够形成类似于 LD14 的 D- π -A 结构,即 4-炔基吡啶可以替代对炔基苯甲酸的电子受体作用. LW12 与 LW13 卟啉相比 LW11 发生了轻微蓝移,这可能是由于前者采用的对称结构不利于分子内的电荷传递,染料分子极性偏小引起的. LW13 卟啉的特征吸收带相比 LW12 卟啉有轻微红移,则是由于前者的分子结构中共轭长度比后者长.

图 15 给出了基于 LW11、LW12、LW13 卟啉的 DSSC 的电流 J - V 曲线以及 IPCE 曲线. 表 3 展示了电池的相关光伏参数开路电压 (V_{oc})、短路电流 (J_{sc})、填充因子 (FF) 以及光电转换效率 (η). LW11、LW12、LW13 电池的 J_{sc} 分别为 8.20、2.84、9.83 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 分别为 634、541、632 mV,FF 分别为 0.77、0.74、0.74,光电转换效率分别为 3.96%、1.24%、4.59%. 在同样条件下,LD14 的光伏参数 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和 η 分别为 17.38 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、730 mV、0.71 和 9.01%. 对比文献报道的非质子有机染料,

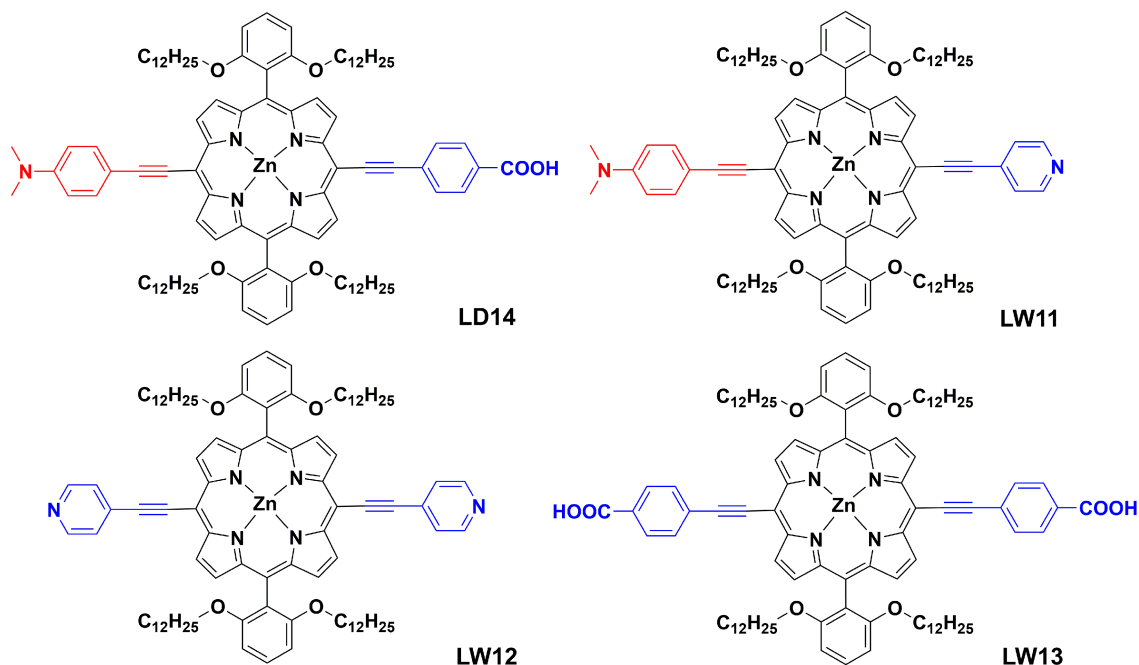


图 13 参比 LD14 及 LW11-LW13 染料的分子结构
Fig. 13 The molecular structures of porphyrins LD14 and LW11-LW13

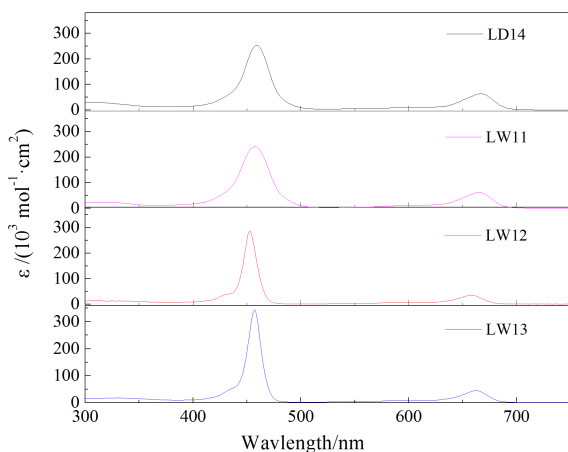


图 14 卟啉染料 LD14 及 LW11-LW13 的紫外-可见吸收光谱图
Fig. 14 The UV-VIS absorption spectra of porphyrins LD14 and LW11-LW13

LW11 卟啉具有更高的光电转换效率. 分析光伏参数可知, 这得益于卟啉的宽光谱吸收及强吸光能力. 具有两个吡啶吸附基团的 LW12 电池的短路电流密度比 LW11 低. 前者只有后者的 1/3, 这可能是由于对称结构的染料不利于分子内的电荷传输, 导致 LW12 染料在 TiO_2 /染料界面的电荷分离效率不高. LW11 电池比 LD14 电池效率较低, 推

测是由于以吡啶为吸附基团的染料在 TiO_2 表面的吸附量较小, 导致其光伏性能下降. 通过吸附-脱附实验测试发现, LW11、LW12、LW13 和 LD14 的单位面积吸附量分别为 0.57×10^{16} 、 2.09×10^{16} 、 3.38×10^{16} 、 $2.95 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, LW11 染料的吸附量约为 LD14 染料的 20%. 染料吸附量偏少会从两方面影响 DSSC 的光伏特性: 一方面, 在相同的 TiO_2 膜厚下, 染料的数量少直接导致光阳极对太阳光的捕获不足, 使电池电流偏低; 另一方面, 当染料吸附量不足以在 TiO_2 形成一层致密的有机层时, 即 TiO_2 表面裸露的面积增大, 使电解质中的氧化态物质穿透染料吸附层与 TiO_2 中的电子发生复合反

表 3 基于 LW11-LW13 及 LD14 卟啉的 DSSC 器件光伏参数

Tab. 3 Photovoltaic parameters of DSSC devices based on LW11-LW13 and LD14 porphyrins

Dye	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
LW11	8.20	0.634	0.77	3.96
LW12	2.84	0.541	0.74	1.24
LW13	9.83	0.632	0.74	4.59
LD14	17.38	0.730	0.71	9.01

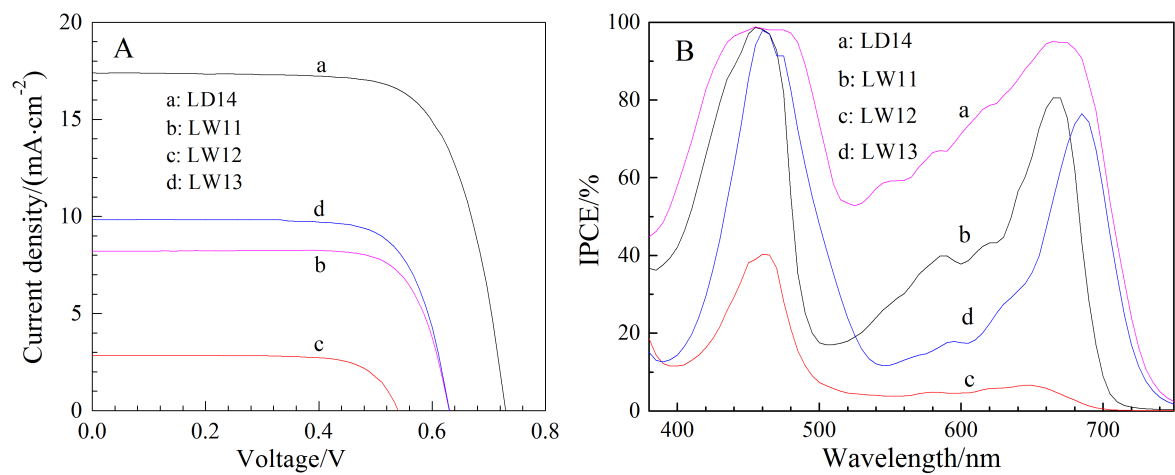


图 15 使用 LD14 和 LW11-LW13 卟啉结合碘电解质的 DSSC 器件:A. 电流密度-电压曲线;B. 入射单色光光电转换效率曲线

Fig. 15 A. Current density-voltage curves of DSSC devices based on porphyrins LD14 and LW11-LW13 ; B. The corresponding IPCE spectra

应的几率增加,降低电池的电流和电压. LW13 染料的吸附量比 LD14 多 15%. 这是由于 LD14 染料能够在 TiO₂ 表面形成单分子层, 而 LW13 染料存在一定聚集.

光谱与光伏性能研究表明,4-炔基吡啶能够取代对炔基苯甲酸作为电子受体, 参与构成卟啉染料的 D- π -A 结构,LW11 与 LD14 卟啉具有相似的光谱. 由于吡啶与 Ti 原子发生配位反应,LW11 和 LW12 卟啉能够在 TiO₂ 表面有效吸附, 并且使染料在吸附状态具有更宽的光捕获范围. 然而,吡啶在 TiO₂ 表面的吸附能力相对较弱, 导致染料吸附量不足, 加剧了 TiO₂ 中的电子与电解质中的氧化态物质的复合反应,使电池开路电压下降,降低了电池的效率.

1.2 改性 D- π -A 结构卟啉分子的 π -桥部分

Hupp 等首次将在卟啉 meso 位苯基的邻位引入四个十二烷基基长链, 这种长链不仅具有一定的给电子能力,同时能够包裹卟啉环结构,有效降低染料的聚集^[35-36].

噻吩及其衍生物是一类具有给电子能力的芳香基团, 带有烷氧基链的噻吩衍生物常常作为支链被用在有机染料和低带隙聚合物的结构设计中,其作用不仅表现在降低染料或聚合物的带隙、拓宽光捕获范围方面, 同时其烷基链常常能够起到阻碍分子间的聚集、控制染料在半导体界面吸附形貌的作用^[37]. 作者报道了卟啉环 meso 位引入 2-己基噻吩作为卟啉的支链结构,在防止染料聚集

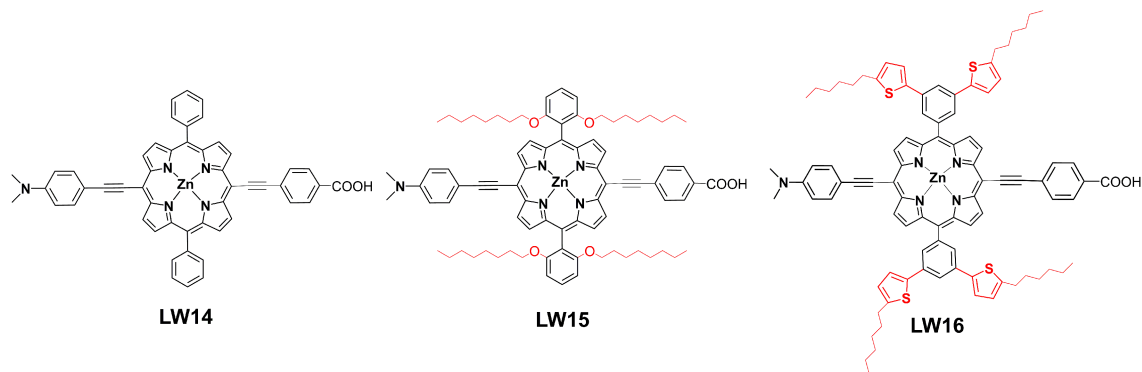


图 16 LW14-LW16 的分子结构

Fig. 16 The molecular structures of LW14-LW16 porphyrins

的同时增大卟啉的共轭面积,提高染料的光捕获能力,设计合成得到的 LW16 染料形成了一种类似蝴蝶形状的构型. 另外还设计合成了没有烷基链保护的卟啉染料 LW14, 以及在卟啉 meso 位苯基的邻位引入 4 个辛烷氧基保护的卟啉染料 LW15 两种结构的卟啉分子^[38], 这 3 种卟啉的结构如图 16 所示. LW14、LW15、LW16 染料紫外-可见吸收光谱如图 17 所示. LW14、LW15、LW16 染料的 S 带和 Q 带吸收峰分别为 454、459、461 nm 和 670、667、668 nm, 相应的摩尔消光系数分别为 28.7×10^4 、 27.3×10^4 、 23.3×10^4 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\cdot \text{cm}^{-1}$ 和 9.1×10^4 、 6.8×10^4 、 6.7×10^4 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\cdot \text{cm}^{-1}$. 如图 17, LW14、LW15、LW16 染料的吸收光谱非常相似, 推测是由于 3 种染料的电子给体和电子受体相同, 而改变 meso 位苯基支链的修饰不能影响染料光激发之后分子内的电荷传递, 因此 LW14、LW15、LW16 染料表现出相似的光物理性质.

采用 $7.5+5 \mu\text{m}$ 的双层 TiO_2 介孔膜作阳极介孔层, 碘氧化还原对作为电解质, 镀铂的导电玻璃作对电极, 图 18 给出了基于 LW14、LW15 与 LW16 的 DSSC 的 J - V 曲线以及 IPCE 曲线. 表 4 展示了电池的相关伏安参数开路电压 (V_{oc})、短路电流 (J_{sc})、填充因子 (FF) 以及光电转换效率 (η). 由表 4 可知, LW14、LW15、LW16 的 J_{sc} 分别为 14.73、15.88、16.70 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 分别为 646、711、701 mV, FF 分别为 0.71、0.72、0.72, 光电转换效率分别为 6.87%、8.20%、8.53%. 随着支链的共轭的

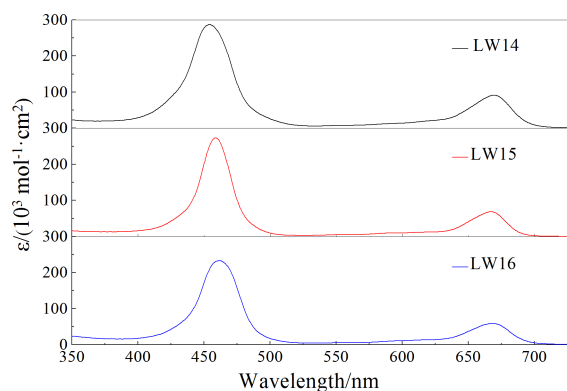


图 17 LW14-LW16 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 17 The UV-VIS absorption spectra of LW14-LW16 porphyrins

增加, 相应 DSSC 的短路电流密度逐渐增大, 即 $\text{LW14} < \text{LW15} < \text{LW16}$. LW14、LW15 和 LW16 电池的 IPCE 截止波长几乎相同. 由图 18B 可知, LW16 电池器件在 S 带和 Q 带的 IPCE 值较 LW15、LW14 较大, 这与 LW16 的电池器件具有更高的电流密度的结果相一致. 究其原因, 主要是由于 LW16 引入 2-己基噻吩作为卟啉的支链结构使其共轭面积增大, 进而光捕获能力增强. LW14 染料的 DSSC 电池的短路电流密度和开路电压都最低, 这可能是因为卟啉没有支链的保护, 吸附过程中染料容易在 TiO_2 表面发生聚集, 引起 DSSC 中复合反应的增加. LW15 较 LW16 的电池器件具有更高的开路电压, 可能是由于其分子结构中存在

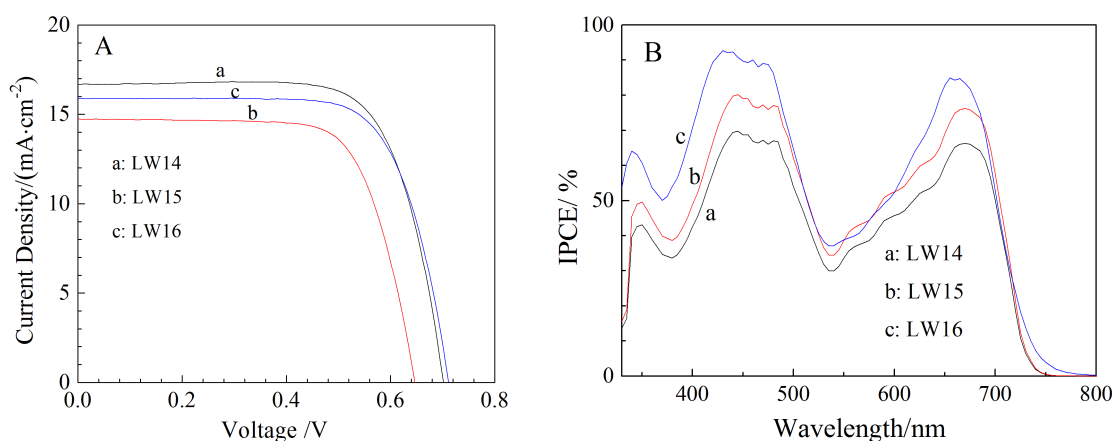


图 18 LW14-LW16 卟啉的 DSSC 器件

A. 短路电流-开路电压曲线; B. 入射单色光光电转换效率曲线

Fig. 18 A. Current density-voltage curves of DSSC devices based on porphyrins LW14-LW16; B. The corresponding IPCE spectra

表 4 基于 LW14-LW16 卟啉的 DSSC 器件光伏参数
Tab. 4 Photovoltaic parameters of DSSC devices based on LW14-LW16 porphyrins

Dye	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
LW14	14.73	0.646	0.71	6.87
LW15	15.88	0.711	0.72	8.20
LW16	16.70	0.701	0.72	8.53

较长的支链,能够有效减少电子的复合。
Wang 等^[39]探究了烷氧基链的长短对电池的光电性能的影响,在 LD14 的基础上设计了 LD14-C4、LD14-C8(分子结构如图 19),结果发现 LD14 较 LD14-C4、LD14-C8,具有最多超过 10%的

光电转换效率. 通过分子模拟发现,LD14-C4 和 LD14-C8 烷氧基分子链太短不能对卟啉分子形成很好的保护,还会造成较为严重的电子复合. 因此,在卟啉分子中 meso 位上苯基的邻位引入合适长度的烷氧基,能有效地减少电子复合和染料堆积,有效地提高开路电压,提高 DSSC 的光电转换效率.

在卟啉 meso 位进行邻位取代更有利于减少电子复合提高电池的开路电压,而在对位引入给电子能力更强的基团有益于提高电池的短路电流,并且较短的支链引入 meso 位并不能对卟啉环起到很好的保护作用,所以要引入合适长度的支链时才能有效的减少电子复合,提高电池的开路电压.

2 卟啉在光电催化制氢中的应用研究

2.1 卟啉在光催化制氢中的应用研究

光催化制氢体系主要包括电子牺牲剂(SED)、光敏化剂(P)、氢气形成催化剂(HEC)和中间电子受体(EA),其中 EA 作为光敏剂和氢气形成催化剂之间的媒介. 该体系的工作原理如图 20,包括以下几个过程:1)P 受光照由基态转变为激发态 P^{*}; 2) 激发态的 P^{*} 通过荧光等途径回到基态;3)P^{*} 贡献一个电子注入 TiO₂ 导带中(即 EA)(若无 EA 存在 P^{*} 可直接将电子传给 HEC);4) 注入到 TiO₂ 导带中的电子与氧化钛的 P⁺ 重新结合发生复合反应;5)氧化态的 P⁺ 被 SED 还原;6)电子在 TiO₂ 导带中迁移到表面;7)HEC(如贵金属 Pt)捕获电子而在其表面还原 H₂O(H⁺)产生 H₂^[40].

由于 TiO₂ 只对紫外光有响应,所以对可见光利用效率很低. 染料分子在可见光区可以实现强吸收^[41],通过染料敏化 TiO₂ 可以拓宽其对可见光的响应范围. 因此,钌基配合物染料、有机染料、卟啉等在光催化制氢中有广泛的应用. 早在 1980 年代初,Grätzel 等^[42]就报道了乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)作为电子牺牲剂,联吡啶钌 Ru(bpy)₃²⁺ 作

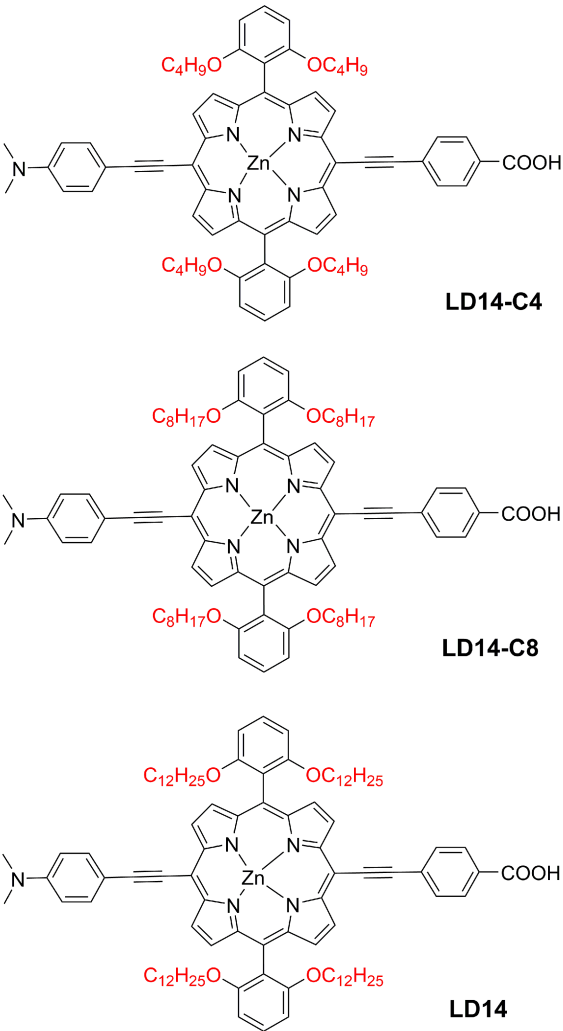


图 19 LD14、LD14-C4 和 LD14-C8 分子结构图
Fig. 19 The molecular structure of LD14, LD14-C4 and LD14-C8 porphyrins

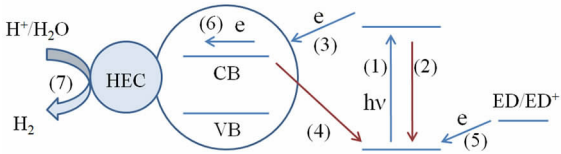


图 20 光催化制氢原理图
Fig. 20 The operating principle of photocatalytic hydrogen production

为光捕获物质实现了可见光下分解水产氢. 以 Ru(II)多吡啶化合物为代表的无机染料广泛应用于机理研究,但其含有稀有金属限制了其广泛应用. 由于卟啉合成比较简单,结构易于调节并且价格比较便宜,许多研究将卟啉分子作为光敏化剂应用于光催化制氢.

1980 年,Grätzel 等^[43]最先对两种水溶性的锌卟啉配合物 ZnTMPyP 和 ZnTPPS 的光化学性质进行了研究. 两种锌卟啉的激发态寿命长达 1 ms,该激发态可以被 EDTA 还原或被甲基紫菁(MV²⁺)氧化. 以两种锌卟啉配合物为光敏剂、钴胶体为催化剂、EDTA 为给电子体、MV²⁺ 为电子传递体在催化体系中,在可见光条件下有氢气的产生, ZnTMPyP 表现出很好的光催化活性. 除锌卟啉,其他金属卟啉配合物作为光敏剂也在光解水制氢体系中得到应用, Ahmmad 等^[44]对非水溶性的钴卟啉 CoTPP 在光催化制氢方面的应用做了相关的研究. 体系以 CoTPP 作为光敏化剂, EDTA 作为牺牲剂, 铂胶体作为氢气形成剂, MV²⁺ 作为电子受体. 由于 CoTPP 不溶于水溶液, 铂胶体沉积在聚(L-谷氨酸)上. 聚(L-谷氨酸)与癸基氯化铵阳离子表面活性剂通过静电作用形成化合物, 而疏水性的 CoTPP 可溶解在聚(L-谷氨酸)-癸铵离子溶液中, 持续光照 3 h 产氢量为 0.15 μmol. Choi 等^[45]对水溶性的 Sn(VI)卟啉(SnP)在光催化制氢中的应用做了研究, 所合成的 SnP 没有采用羧酸和磷酸盐等对 pH 影响较大的基团作为锚基, 所以能在较宽的 pH(3~9)范围能制氢. 该体系中 EDTA 作为牺牲剂, SnP 作为光敏剂, Pt 作为氢气形成催化剂, TiO₂ 作为电子传输的载体. 由于 SnP 没有强的锚基固定基团, 所以在 TiO₂ 上的吸附很少, 激发态的 SnP^{*} 的寿命较长足够从本体溶液传递到 TiO₂ 表面. 持续光照 9 h, SnP/TiO₂ 体系产生的氢气量约为 300 μmol. 尽管卟啉在光催化制氢中取得了比较大的进展, 但卟啉在水中的稳定较差, 因此, 提升卟啉在水中的稳定性成为了卟啉在光催化制氢研究中的研究重点.

2.2 卟啉在电解水析氢中的应用研究

电解水的析氢反应具有较高的过电位, 生成氢气的过程伴随有巨大的电能消耗, 因此寻求催化活性高、稳定性好的析氢催化剂成为电解水产氢反应研究的一个热点. 铂系贵金属催化剂是现阶段使用最为广泛的析氢催化剂, 但铂系贵金属

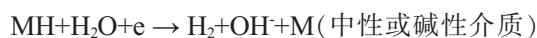
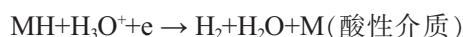
储量少、价格昂贵, 其大规模的商业化受限.

目前, 一般认为析氢反应分为以下两个步骤:

(1) 电化学氢吸附步骤(Volmer 反应)



(2) 电化学脱附步骤(Tafel 反应)



或复合脱附步骤(Heyrovsky 反应)



其中, M 表示电极表面一个空的活性位点, MH 表示吸附了一个氢原子的活性位中间物.

在近几年的研究中, 科研工作者成功将钴乙二酮肟复合物^[46]、多吡啶钴复合物^[47]等钴类化合物成功应用于析氢反应中, 但这些钴类复合物只能在非水溶液中表现出良好的催化性能, 不能很好地运用在分解水装置中. 石墨烯具有 2D 网状结构, 并且具有良好的导电性、较大的比表面积及优异的机械强度^[48]. 基于此, 作者制备了[ERGO@Co-TMPyP]₇ 薄膜结构的催化剂^[49], 并成功应用于电解水产氢反应. 由于氧化石墨烯(GO)具有一定的负电性(TEM 照片如图 21A), 而 CoTMPyP(结构如图 21B) 具有一定的正电性, 首先将 GO 与 CoTMPyP 通过层层(LBL)组装方式(如图 21), 形成多层薄膜结构. 然后在 N₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ 磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH = 7.4)中, 0.0 ~ -1.2 V 范围内, 以 50 mV·s⁻¹ 的扫描速率进行电化学还原[ERGO@CoTMPyP]₁₁ 膜(SEM 照片如图 21C).

在 N₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KOH(pH = 13)溶液中, 获得 1 mA·cm⁻² 的电流密度, 需要的过电位为 474 mV. 而在 N₂ 饱和的 0.5 mol·L⁻¹ 硫酸(pH = 0)溶液中, 获得 1 mA·cm⁻² 的电流密度, 需要的过电位为 460 mV, 对比在 pH = 13 的 KOH 碱性溶液, 过电位值相差甚微, 并且在 -0.6 V(vs RHE)的电压下, pH = 0 和 pH = 13 两种溶液中电流密度几乎相同, 这表明不同的 pH 值对[ERGO@CoTMPyP]₇ 的催化性能影响不大. 此外, 作者还采用电压扫描的方式研究催化剂的催化稳定性, 在酸性溶液中, -0.1 ~ 0.6 V 的电压范围内以 2 mV·s⁻¹ 的扫速进行循环伏安测试, 扫描 1000 个循环. 从图 22 可看出, 稳定性测试后的极化曲线与最初的相比只有非常小的负移, 说明[ERGO@CoTMPyP]₇ 多层薄膜在酸性溶液中表现出很好的析氢稳定性.

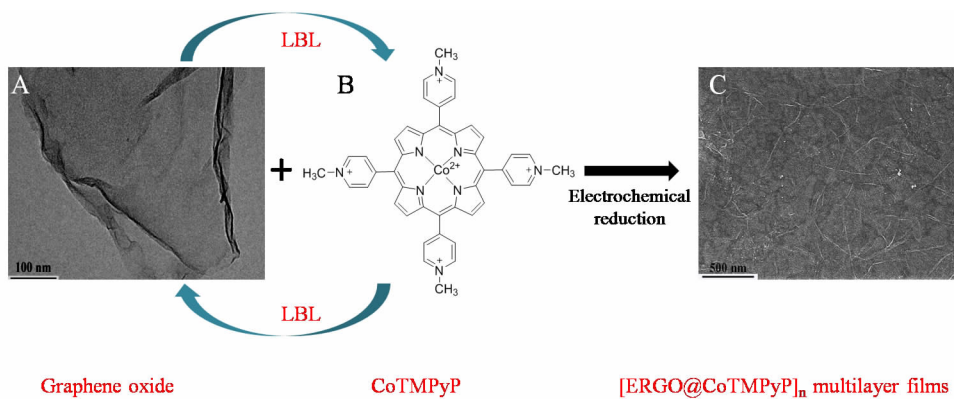


图 21 A. 氧化石墨烯 TEM 照片; B. CoTMPyP 分子结构; C. [ERGO@CoTMPyP]₁₁ 薄膜 SEM 照片

Fig. 21 A. The TEM image of graphene oxide; B. The molecular structure of CoTMPyP; C. The SEM image of [ERGO@CoTMPyP]₁₁ thin film

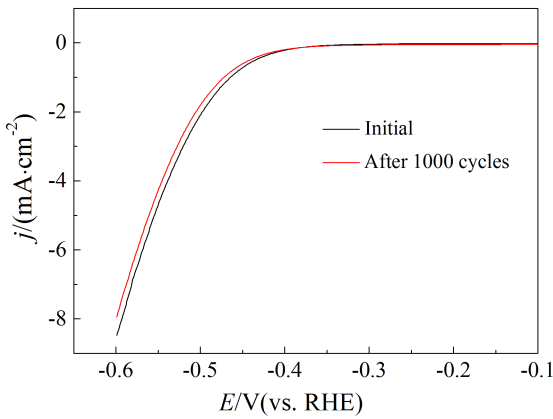


图 22 [ERGO@CoTMPyP]₇/PDDA/4-ABA/GC 电极稳定性测试

Fig. 22 Stability testing result for the [ERGO@CoTMPyP]₇/PDDA/4-ABA/GC electrode

通过这种 LBL 组装,增加了钴卟啉的导电性,并且由于石墨烯较大的比表面积,使整个多层结构薄膜有多个反应位点,整个体系表现出良好的析氢性能。

3 结 语

卟啉具有多个反应位点,结构易于调整,并且有较强的光捕获能力,因而在光电化学方面有很大的应用潜力. 在染料敏化太阳能电池的应用中,通过合理的调节 D- π -A 型卟啉分子的结构能够有效地拓宽卟啉的光谱吸收范围,以及减少器件的界面电子复合、染料堆积,提高器件开路电压得到更好的光电转换效率. 在光电催化制氢方面的应用中,可以通过设计合成不同的卟啉分子,比如能

够水溶液中稳定存在的分子,使卟啉分子能够很好的应用于光电催化制氢。

参考文献(References):

- [1] Li L L, Diao E W G. Porphyrin-sensitized solar cells[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(1): 291-304.
- [2] Yang W J(阳卫军), Guo C C(郭灿城), Mao Y L(毛彦利), et al. Catalysis and substituent effects of monomanganese porphyrins and mononickel porphyrins for pinene oxidation with air[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2005, 26(9): 1690-1694.
- [3] Wang B, Zuo X, Wu Y Q, et al. Preparation, characterization and gas sensing properties of lead tetra-(tert-butyl)-5, 10, 15, 20-tetraazaporphyrin spin-coating films[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 125(1): 268-273.
- [4] Li F Y(李富友), Yu J H(余军华), Zhang B W(张宝文), et al. Study on photocurrent generation of three porphyrin monolayer modified electrodes with various side chain lengths[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 2006, 64(4): 301-305.
- [5] Gregg B A, Fox M A, Bard A J. Porphyrin octaesters: New discotic liquid crystals[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1987 (15): 1134-1135.
- [6] Jin Z P(金志平), Peng X J(彭孝军), Sun L C(孙立成). Application of porphyrin supramolecular compounds in molecular devices[J]. Chemistry(化学通报), 2003, 66(7): 464-473.
- [7] Lu J, Xu X, Li Z, et al. Zinc porphyrins with a pyridine-ring-anchoring group for dye-sensitized solar cells[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2013, 8(5): 956-962.
- [8] Tétreault N, Grätzel M. Novel nanostructures for next generation dye-sensitized solar cells [J]. Energy & Envi-

- ronmental Science, 2012, 5(9): 8506-8516.
- [9] Listorti A, O'Regan B, Durrant J R. Electron transfer dynamics in dye-sensitized solar cells[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(15): 3381-3399.
- [10] 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 titanium dioxide electrodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(14): 6382-6390.
- [11] 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]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(14): 2474-2499.
- [12] Gonçalves L M, Bermudez V D Z, Ribeiro H A, et al. Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(6): 655-667.
- [13] Parisi M L, Maranghi S, Basosi R. The evolution of the dye sensitized solar cells from Grätzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 39: 124-138.
- [14] Li Q, Jiang Z, Qin J, et al. Heterocyclic-functionalized organic dyes for dye-sensitized solar cells: Tuning solar cell performance by structural modification[J]. Australian Journal of Chemistry, 2012, 65(9): 1203-1212.
- [15] Kay A, Graetzel M. Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(23): 6272-6277.
- [16] Wang Q, Campbell W M, Bonfantani E E, et al. Efficient light harvesting by using green Zn-porphyrin-sensitized nanocrystalline TiO₂ films[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(32): 15397-15409.
- [17] Campbell W M, Jolley K W, Wagner P, et al. Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(32): 11760-11762.
- [18] 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): 242-247.
- [19] Lu J, Liu S, Li H, et al. Pyrene-conjugated porphyrins for efficient mesoscopic solar cells: The role of the spacer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(41): 17495-17501.
- [20] Yella A, Mai C L, Zakeeruddin S M, et al. Molecular engineering of push-pull porphyrin dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells: The role of benzene spacers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 126(11): 3017-3021.
- [21] Lu J, Zhang B, Yuan H, et al. D- π -A porphyrin sensitizers with π -extended conjugation for mesoscopic solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(27): 14739-14748.
- [22] Wang C L, Hu J Y, Wu C H, et al. Highly efficient porphyrin-sensitized solar cells with enhanced light harvesting ability beyond 800 nm and efficiency exceeding 10% [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(4): 1392-1396.
- [23] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency[J]. Science, 2011, 334(6056): 629-634.
- [24] Cao K, Lu J F, Li H, et al. Efficient dye-sensitized solar cells using mesoporous submicrometer TiO₂ beads[J]. RSC Advances, 2015, 5(77): 62630-62637.
- [25] Lu J, Zhang B, Liu S, et al. A cyclopenta [1, 2-b:5,4-b'] dithiophene-porphyrin conjugate for mesoscopic solar cells: A D- π -D-A approach[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(45): 24755-24762.
- [26] Imahori H, Umeyama T, Ito S. Large π -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. Accounts of Chemical Research, 2009, 42(11): 1809-1818.
- [27] Urbani M, Graetzel M, Nazeeruddin M K, et al. Meso-substituted porphyrins for dye-sensitized solar cells [J]. Chemical reviews, 2014, 114(24): 12330-12396.
- [28] Lu J, Xu X, Cao K, et al. D- π -A structured porphyrins for efficient dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(34): 10008-10015.
- [29] Liu Y, Xiang N, Feng X, et al. Thiophene-linked porphyrin derivatives for dye-sensitized solar cells[J]. Chemical Communications, 2009 (18): 2499-2501.
- [30] Guo M, He R, Dai Y, et al. Electron-deficient pyrimidine adopted in porphyrin sensitizers: A theoretical interpretation of π -spacers leading to highly efficient photo-to-electric conversion performances in dye-sensitized solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(16): 9166-9179.
- [31] Lin C Y, Wang Y C, Hsu S J, et al. Preparation and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties of acene-modified zinc porphyrins[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 114(1): 687-693.
- [32] Hardin B E, Snaith H J, McGehee M D. The renaissance of dye-sensitized solar cells[J]. Nature Photonics, 2012, 6(3): 162-169.
- [33] Hao S, Wu J, Fan L, et al. The influence of acid treatment of TiO₂ porous film electrode on photoelectric performance of dye-sensitized solar cell[J]. Solar Energy, 2004,

- 76(6): 745-750.
- [34] López-Duarte I, Wang M K, Humphry-Baker R, et al. Molecular engineering of zinc phthalocyanines with phosphinic acid anchoring groups[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 124(8): 1931-1934.
- [35] Lee C Y, Hupp J T. Dye sensitized solar cells: TiO₂ sensitization with a Bodipy-porphyrin antenna system[J]. *Langmuir*, 2009, 26(5): 3760-3765.
- [36] Lee C Y, She C X, Jeong N C, et al. Porphyrin sensitized solar cells: TiO₂ sensitization with a π -extended porphyrin possessing two anchoring groups [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(33): 6090-6092.
- [37] Liu J Y, Zhang J, Xu M F, et al. Mesoscopic titania solar cells with the tris (1, 10-phenanthroline) cobalt redox shuttle: Unipid versus biped organic dyes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 3021-3029.
- [38] Lu J F, Liu S S, Shen Y, et al. Alkyl-thiophene functionalized D- π -A porphyrins for mesoscopic solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 179: 187-196.
- [39] Wang C L, Lan C M, Hong S H, et al. Enveloping porphyrins for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6933-6940.
- [40] Panda M K, Ladomenou K, Coutsolelos A G. Porphyrins in bio-inspired transformations: Light-harvesting to solar cell[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256(21): 2601-2627.
- [41] Dhanalakshmi K B, Latha S, Anandan S, et al. Dye sensitized hydrogen evolution from water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26(7): 669-674.
- [42] Grätzel M. Artificial photosynthesis: Water cleavage into hydrogen and oxygen by visible light[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1981, 14(12): 376-384.
- [43] Kalyanasundaram K, Grätzel M. Light induced redox reactions of water soluble porphyrins, sensitization of hydrogen generation from water by zincporphyrin derivatives[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1980, 63(2): 478-485.
- [44] Ngweniform P, Kusumoto Y, Ikeda M, et al. Conformation-dependent hydrogen evolution with cobalt (II) tetraphenylporphyrin solubilized into poly(l-glutamate)-decylammonium ion complex[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 428(4): 436-439.
- [45] Kim W, Tachikawa T, Majima T, et al. Tin-porphyrin sensitized TiO₂ for the production of H₂ under visible light[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(11): 1789-1795.
- [46] Jacques P A, Artero V, Pécaut J, et al. Cobalt and nickel diimine-dioxime complexes as molecular electrocatalysts for hydrogen evolution with low overvoltages[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(49): 20627-20632.
- [47] Zhang P, Wang M, Gloaguen F, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution from neutral water by molecular cobalt tripyridine-diamine complexes[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(82): 9455-9457.
- [48] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(42): 7752-7777.
- [49] Huang D K, Lu J F, Li S H, et al. Fabrication of cobalt porphyrin. Electrochemically reduced graphene oxide hybrid films for electrocatalytic hydrogen evolution in aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2014, 30(23): 6990-6998.

Prospects of D- π -A Structured Porphyrins and Their Photoelectrochemical Applications

LIU Shuang-shuang¹, LU Jian-feng², WANG Ming-kui^{1*}

(1. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China; 2. Materials Science and Engineering, Monash University, Clayton, 3800, Victoria, Australia)

Abstract: Porphyrins and their metalloderivatives are a class of compounds exhibiting a wide variety of interesting and highly useful properties, such as chlorophyll. Porphyrins are particularly interesting in photoelectrochemical applications due to their structural similarity to chlorophylls in natural photosynthetic systems, as well as their strong and tunable absorption properties. Recently, various porphyrins have been extensively studied for their applications in solar cells, photocatalytic hydrogen production, optical information storage and others. This review will focus on the unique physical and chemical properties of D- π -A structured porphyrins, and their photovoltaic performances in dye-sensitized solar cells. A brief discussion in the future development of porphyrins is presented.

Key words: porphyrin; solar cell; water splitting; photochemistry