

综述

香豆素染料在敏化太阳能电池中的研究进展

王桂霞, 张新宇, 龚木兰, 王彩钥, 郭 镁, 孔翔飞*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 香豆素骨架主要是由苯并吡喃酮构成, 具有双环结构, 在可见光区域的强吸收能力和显著的荧光特性使其在多个领域中备受关注。结构多样的香豆素类化合物已在荧光染料、太阳能电池、激光染料等领域中显示出广泛的应用潜力。通过对香豆素核心结构进行修饰或拓展, 如边缘取代基团的添加或共轭体系的延伸, 不仅可调节其吸收和发射波长、荧光强度, 还可以显著增强其自组装能力以及层间电子传输效率, 从而拓展香豆素染料的应用潜力。香豆素染料按照分子结构可分为给体-受体型、给体-共轭桥-受体型、给体-给体-共轭桥-受体型、给体-受体-共轭桥-受体型和其他香豆素染料, 该文综述了近十年来香豆素染料在敏化太阳能电池中的研究进展, 深入探讨了结构修饰对其光电性能的影响, 揭示了结构与性能之间的内在联系。对目前香豆素染料在改性研究中面临的挑战和未来的研究方向进行了分析。

关键词: 香豆素; 染料敏化太阳能电池; 敏化剂; 分子内电荷转移; 有机光电材料

中图分类号: O625.13; TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 12-2569-09

Research progress on coumarin dyes in dye-sensitized solar cells

WANG Guixia, ZHANG Xinyu, GONG Mulan, WANG Caiyao, GUO Mei, KONG Xiangfei*

(College of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: Coumarin skeleton, with a double ring structure mainly composed of benzopyranone, has attracted much attention in many fields due to its strong absorption capacity in the visible light region and remarkable fluorescence characteristics. The structurally diverse coumarin-based compounds have shown extensive application potential in areas such as fluorescent dyes, solar cells, and laser dyes. By modifying or expanding the core structure of coumarin, like adding substituents at the edges or extending the conjugated system, its absorption and emission wavelengths as well as fluorescence intensity could be regulated, while its self-assembly ability and interlayer electron transfer efficiency were significantly enhanced, thereby expanding the application potential of coumarin dyes. Coumarin dyes can be classified into donor-acceptor type, donor-conjugated bridge-acceptor type, donor-donor-conjugated bridge-acceptor type, donor-acceptor-conjugated bridge-acceptor type, and other types based on their molecular structure. Here, the research progress of coumarin dyes in dye-sensitized solar cells over the past decade was reviewed, and the influence of structural modifications on their optoelectronic properties was explored in depth, with the intrinsic relationship between structure and performance revealed. Finally, the challenges and future research directions in modification of coumarin dyes were analyzed.

Key words: coumarin; dye-sensitized solar cells; sensitizers; intramolecular charge transfer; organic photoelectric materials

香豆素的骨架结构主要是由苯并吡喃酮构成, 在自然界中广泛存在。香豆素独特的结构使其在可见光区域具有较强的吸收能力, 并具备独特的荧光

物理特性^[1]。为优化香豆素在光电领域的应用性能, 通常在其分子骨架中引入给电子或吸电子取代基, 以拓宽吸收光谱范围、扩大分子的共轭体系^[2], 从

收稿日期: 2024-12-05; 定用日期: 2025-01-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240907

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (22168015); 广西自然科学基金面上项目 (2020GXNSFAA297046)

作者简介: 王桂霞 (1976—), 女, 教授, E-mail: 2010033@glut.edu.cn. 联系人: 孔翔飞 (1975—), 男, 教授, E-mail: xiangfei.kong@glut.edu.cn.

而提升其光电转换效率 (PCE)。

香豆素用于各种类型太阳能电池中, 特别是在染料敏化太阳能电池 (DSSC) 中应用最广泛。DSSC 作为新型光电转化器件, 可仿照植物光合作用原理将太阳能转换为电能。其基本组件包括光电极、半导体薄膜、染料、电解质和对电极。当光子照射到染料上, 染料被激发, 染料激发态电子进入半导体 (一般为 TiO_2) 导带^[3], 然后通过外电路到达对电极, 染料从氧化还原电解质得到电子而再生成氧化态染料^[4], 最终完成一个完整的操作周期, 见图 1。

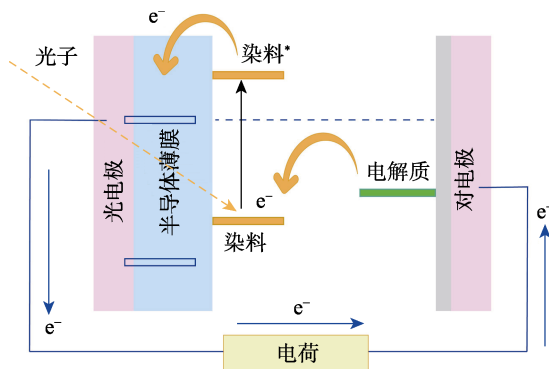


图 1 DSSC 工作原理示意图^[5]

Fig. 1 Schematic diagram of working principle of DSSC^[5]

在 DSSC 的构造中, 染料分子起着至关重要的作用, 而香豆素的分子结构易于修饰, 可衍生出多种具有特定功能的香豆素染料^[5], 因此, 香豆素类 DSSC 得到了快速的发展。经过结构修饰的香豆素染料不仅显著提高分子本身的稳定性, 还能有效稳定激发态, 大幅度降低光照引起的分解反应, 确保其在长时间的光照下也能保持结构的稳定性和性能的耐用性^[6]。取代基的引入还可增加分子的极性, 进而增强其溶解性和化学反应活性, 为合成更复杂的分子提供了重要的途径^[7]。

根据近十年来香豆素 DSSC 的相关文献报道, 香豆素染料按照分子结构可分为给体-受体 (D-A) 型、给体-共轭桥-受体 (D- π -A) 型、给体-给体-共轭桥-受体 (D-D- π -A) 型、给体-受体-共轭桥-受体 (D-A- π -A) 型和其他香豆素染料。根据上述分类, 本文拟综述香豆素染料结构与 DSSC 性能之间的构效关系, 并对香豆素染料改性研究所面临的挑战和未来的研究方向进行分析。

1 D-A 型香豆素染料

D-A 型香豆素染料是由电子给体 (D) 和电子

受体 (A) 直接连接组成。D-A 型香豆素染料因优异的光电性能和简单的结构而成为研究的热点之一。在染料分子中, 香豆素及其染料一般作为 D, 通过连接调控不同的 A, 能够有效分离电荷, 减少电子-空穴对的复合, 从而提高 DSSC 的光电性能。

早在 2003 年, HARA 等^[8]在传统香豆素染料 C343 基础上制备了改进的香豆素染料 NKX2311, 其结构式如下所示 [C343 (a) 和 NKX2311 (b)]。C343 以香豆素单元直接与羧酸 ($-\text{COOH}$) 基团相连接, 光谱响应范围较窄, PCE 较低, 在 C343 的基础上延伸 D-A 之间的柔性链, 并在受体上连接氰基 ($-\text{CN}$) 得到 NKX2311。由 C343 和 NKX2311 的 UV-Vis 吸收光谱图 (图 2) 可以看出, 引入柔性桥和 $-\text{CN}$ 后, NKX2311 的吸收峰相对于 C343 向长波长区域移动, 在可见光区域产生吸收峰, 这一发现开创了在香豆素骨架中引入 $-\text{CN}$ 和 $-\text{COOH}$ 作为受体的拓展途径, 因此, NKX2311 在 DSSC 中表现出优异的性能, PCE 为 6%。

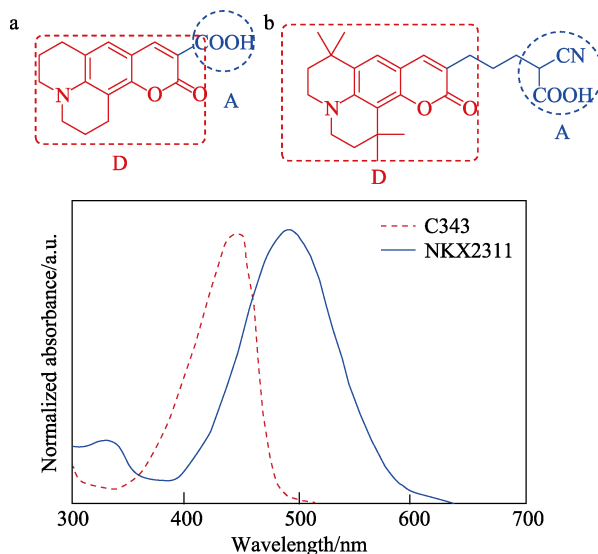
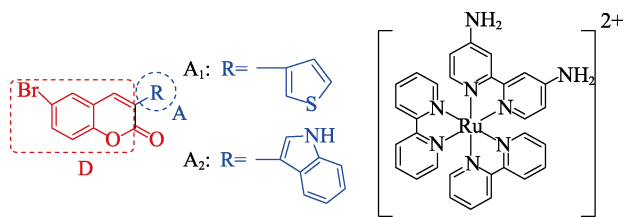


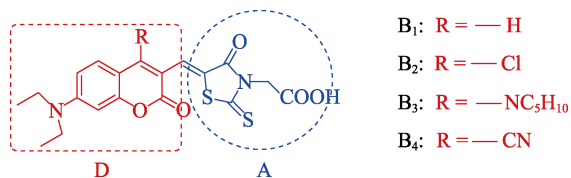
图 2 香豆素染料的 UV-Vis 吸收光谱图^[8]

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of coumarin dyes^[8]

2018 年, ATHANAS 等^[9]合成了一种含有噻吩或吡啶的香豆素染料, 并与钌 (Ru) 吡啶配合物共敏化^[10], 其结构式如下所示。双组分共敏化染料的 PCE 较单一染料组分分别提高了 6.34% (A_1) 和 7.09% (A_2)。相较于噻吩基团作为受体, 共轭体系比较大的吡啶基团作为受体的 D-A 型香豆素染料的 PCE 更优。研究发现, 利用双组分共敏化增强太阳光吸收, 可调整最高占据分子轨道-最低未占分子轨道 (HOMO-LUMO) 的能级^[11], 从而提高 DSSC 的光电性能。



2018年, JADHAV 等^[12]合成了以二乙氨基香豆素为给体、罗丹宁-3-乙酸为受体的 D-A 型香豆素染料, 其结构式如下所示, 探究了香豆素 C-4 位不同取代基对 DSSC 的 PCE 的影响。结果表明, C-4 位取代基电负性的不同对 DSSC 器件性能有着较大的影响。随着取代基电负性的增加, 染料分子所表现的 PCE 依次增加 ($B_1 < B_2 < B_3 < B_4$), 最大 PCE 为 4.6%。其主要原因可能为强吸电子基团可以提供高效的电子传输和电荷分离。

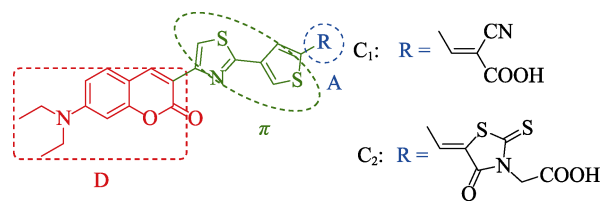


综上所述, D-A 型香豆素染料结构简单、易于调控, 筛选不同组合的 A 单元, 可调控 DSSC 器件的性能, 通常 A 单元中至少包含一个酸性亲水基团, 以使染料分子能够通过酯键、螯合、双齿桥连等方式牢固地结合在光阳极表面。到目前为止, D-A 型香豆素染料中的 A 单元含有一 CN、—COOH 或罗丹宁-3-乙酸时, 具有较优的结构性能。

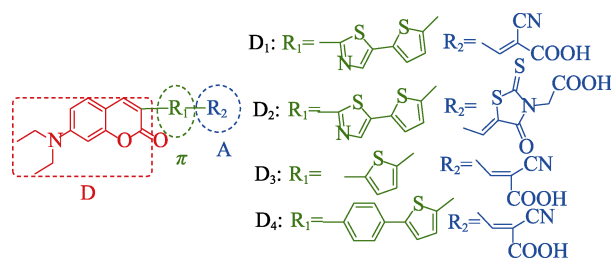
2 D- π -A 型香豆素染料

在 D-A 型香豆素染料的基础上引入 π 桥, 可以拓宽 D- π -A 型香豆素染料吸收光的波长范围, 同时, π 桥的存在有助于电子的有效传递, 从而提高香豆素染料的光电性能^[13]。另外, 通过 π 桥结构的修饰可以灵活调整染料分子的光学和电子性质, 以优化其在 DSSC 中的性能。

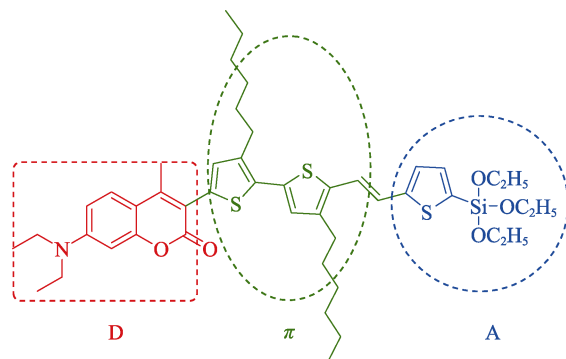
2015年, 康蕊^[14]合成了 2 种香豆素为给体、氰基丙烯酸或罗丹宁-3-乙酸为受体、噻唑连噻吩基作为 π 桥的香豆素染料, 其结构式如下所示。结果表明, 相比于氰基丙烯酸 (C_1) 为受体的染料, 罗丹宁-3-乙酸 (C_2) 为受体的染料表现出更宽泛的光谱吸收、更大的摩尔吸光系数, 从而具有较高的 PCE (3.52%)。根据构效关系推测, 罗丹宁-3-乙酸作为香豆素染料受体, 更有利于电子传输, 并且适当地延长 π 桥、改变 π 桥种类, 可以优化香豆素染料。



2015年, HAN 等^[15]将噻唑类分子作为 π 桥引入二乙氨基香豆素中, 以氰基丙烯酸或罗丹宁-3-乙酸为受体, 合成了系列 D- π -A 型香豆素染料, 其结构式如下所示, 并研究了 π 桥和受体结构对 DSSC 的 PCE 的影响。与染料 D_1 相比, 染料 D_2 显示了较宽的吸光范围和较低的电荷复合率^[16], 从而提高了 PCE (4.00%); 与染料 D_3 相比, 染料 D_4 更有利于分子内的电荷转移和太阳光的吸收, 其 PCE 为 3.62%。实验结果证实, 采用噻唑基噻吩作为 π 桥以及罗丹宁-3-乙酸作为受体的染料, 有助于 DSSC 光电性能的提升。

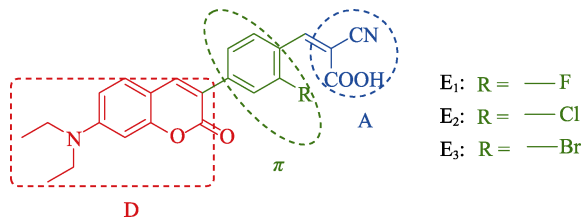


2016年, KAKIAGE 等^[17]报道了一种烷氧基硅基锚定香豆素染料, 其结构式如下所示, 在 DSSC 器件中成功地获得了 >1.4 V 的光电压, 并具有接近 4% 的 PCE。其创新点为: 引入含烷基链的二噻吩 π 桥和硅基锚定基团, 噻吩 π 桥中引入烷基链, 能够抑制从电极到电解质的反向电子转移, 从而提高其光电压^[16]。这项研究开辟了使用烷氧基硅基锚定染料提升光电性能的另一途径。

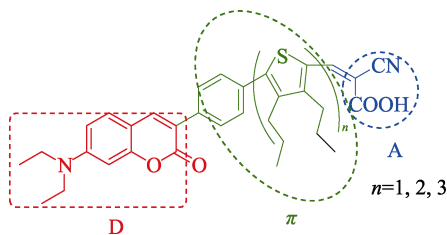


2017年, VEKARIYA 等^[18]报道了一系列不同卤素基团 (即 F、Cl 和 Br) 修饰苯基 π 桥的香豆素染料, 其结构式如下所示。结果表明, 电负性最大的 F 原子修饰的染料 E_1 表现出最佳的 PCE (4.1%)。根据构效关系推测, F 原子体积相对于 Cl 和 Br 更

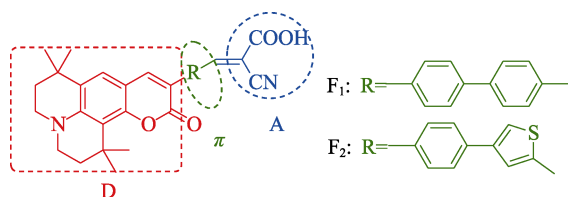
小,对分子整体空间效应影响较小,但电负性较大,电子效应影响显著,分子共轭体系增强,因此,在 DSSC 中表现出较高的 PCE。



2018 年, DHAR 等^[19]通过连接不同数量的噻吩桥单元 ($n=1, 2, 3$) 合成了 3 种香豆素染料,其结构式如下所示,并研究了此类分子对 DSSC 性能的影响。结果表明,随着噻吩桥单元的增加,染料的最大吸收波长发生红移,摩尔消光系数也有所增大^[20],香豆素染料分子的 PCE 达到 6.02%。其原因可能是,随着噻吩桥单元数量的增加,HOMO 能级发生轻微的上移,而 LUMO 能级上移幅度更大,导致带隙能减小^[21-22]。较小的带隙能可以增加材料对太阳光的吸收范围,有助于提高 DSSC 的光电性能。

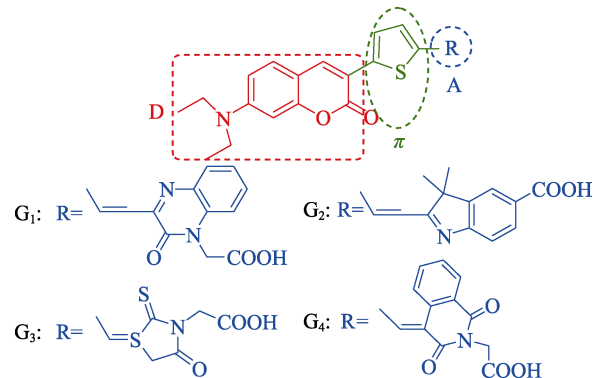


2018 年,蒋绍亮等^[23]以联苯基或苯基噻吩作为 π 桥,合成了 2 种香豆素染料,其结构式如下所示。该类分子在香豆素给体单元部分引入了含氮刚性杂环。结果表明,与二乙氨基取代的香豆素染料相比,含氮刚性杂环的引入使染料分子的吸收光谱变宽,捕获光效率提高。2 种 π 桥相比较,苯基噻吩 (F_2) 为 π 桥的含氮杂环取代的香豆素染料敏化剂具有较高的短路电流密度 (7.72 mA/cm^2)、最优的开路电压 (0.72V) 和填充因子 (0.74),展现出 3.89% 的 PCE。

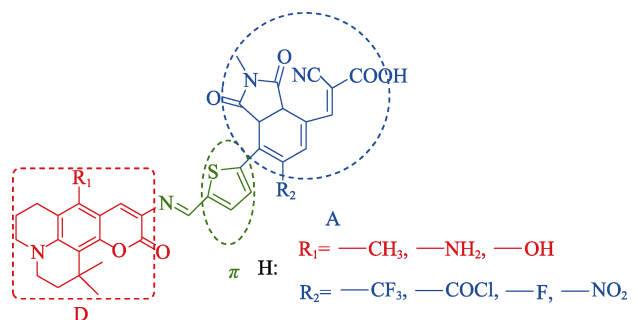


2019 年, MASHRAQUI 等^[24]报道了一系列以噻吩作为 π 桥, 喹啉-4-乙酸 (G_1)、吡啶-5-甲酸 (G_2)、罗丹宁-3-乙酸 (G_3) 和氧代喹啉-2-乙酸 (G_4) 作为受体的香豆素染料,其结构式如下所示。探究了不

同受体对 DSSC PCE 的影响。结果表明,4 种香豆素染料的最大吸收波长均在 500 nm 左右,且具有较高的摩尔消光系数。由于所连接的受体基团的吸电子能力不同^[25],导致不同受体染料最大吸收波长不同程度地红移(红移顺序为 $G_4 > G_3 > G_1 > G_2$),从而影响了染料的 PCE。

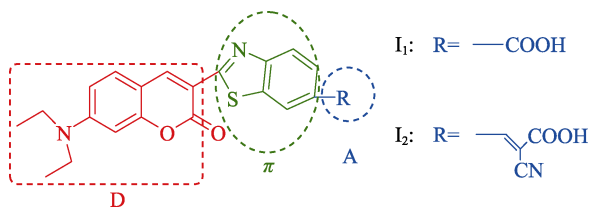


2021 年, AHMED 等^[26]以香豆素衍生物为给体单元、吡啶类衍生物为受体单元、噻吩为 π 桥合成了 12 种香豆素染料,其结构式如下所示,研究了香豆素 C-5 位取代和吡啶 C-5 位取代对染料性能的影响。结果显示,香豆素上的取代基团(如 $R_1 = -\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$)对分子结构的二面角影响不大,但受体上的取代基团(如 $R_2 = -\text{CF}_3$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{F}$ 和 $-\text{NO}_2$)会显著改变分子结构的二面角。特别是 $-\text{NO}_2$ 的存在能够显著降低所有染料分子的 HOMO、LUMO 能级差,并且增加分子的共轭程度,从而降低二面角,较小的二面角有助于染料分子在可见光区域的吸收,这对于提高 DSSC 的光收集能力有积极的作用。



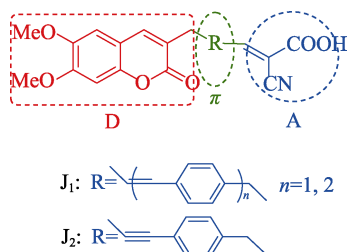
2022 年, SAAD 等^[27]合成了 2 种以苯并噻唑为 π 桥, $-\text{COOH}$ 或氰基丙烯酸基团为受体的 D- π -A 型香豆素染料,其结构式如下所示,并探究了 2 种染料在 TiO_2 表面的吸附和电子注入机理^[28]。结果表明,相比于 $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ 的加入使香豆素染料 I_2 在 TiO_2 表面展现出强烈的吸附作用^[29],表现出作为 DSSC 染料的潜力。分析其结构,可能是一 CN 的引

入不仅优化了染料的共平面构型^[30], 而且增强了电子的离域和分子内电荷转移的效率^[31], 因此, 氰基丙烯酸基团的显著优势导致其在 DSSC 中具有广泛的应用。

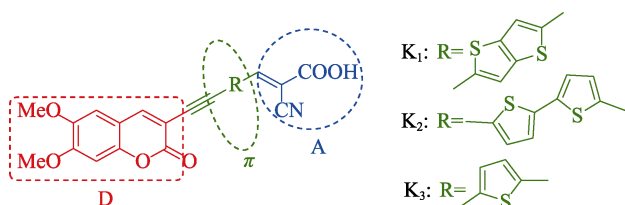


香豆素 C-6、7 位同时引入取代基, 如一OH、烷氧基 (—OR)、—NH₂ 和—NO₂ 等, 可以显著影响香豆素染料的电子云密度和分子轨道^[32], 使香豆素染料可以吸收波长更长的光, 有利于提高太阳能电池的效率^[33]。

2018 年, MARTINS 等^[34]合成了以 C-6、7 位均被甲氧基取代的香豆素为给体、苯乙烯或苯乙炔为 π 桥、氰基丙烯酸为受体的染料, 其结构式如下所示。结果发现, 苯乙炔染料 (J₂) 在 DSSC 中的 PCE 优于苯乙烯染料 (J₁) 约 45%。根据分子结构分析, 可能是刚性 π 桥结构有助于电子在分子内部传输^[35], 从而表现出更高的 PCE。



2021 年, SARRATO 等^[36]用单噻吩、二噻吩、融合型噻吩作为 π 桥, 制备了给体为 C-6、7 位均被甲氧基取代的香豆素、受体为氰基丙烯酸基团的染料, 其结构式如下所示, 并研究了不同刚性 π 桥共轭体系对 DSSC 器件性能的影响。结果表明, 共轭体系较大的融合型噻吩 π 桥 (K₁) 在 DSSC 器件中表现出 2% 的 PCE。



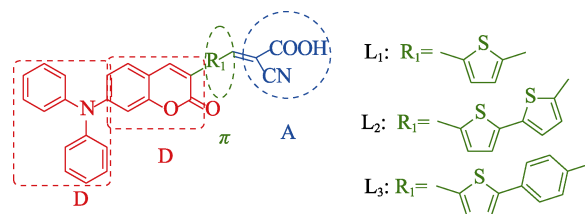
D- π -A 型染料作为主流的香豆素染料, π 共轭单元不仅能促进分子内电荷转移, 还能增加分子结构的修饰位点, 获得功能化染料分子; 此外, π 共轭

单元本身的结构和性质及其与受体单元的相对位置直接影响有机染料 LUMO 与 TiO₂ 导带轨道间的电子耦合程度。将多种 π 共轭基团 (如苯基、噻吩衍生物等) 以不同的方式组合来拓展染料分子的共轭程度, π 共轭单元结构的选取不易过长, 否则会使染料在 TiO₂ 表面发生团聚, 导致分子间电荷转移, 电子注入效率会明显下降, 不利于光电转换, 而在染料分子中引入具有位阻效应的取代基团, 可以达到抑制有机染料分子团聚的效果。

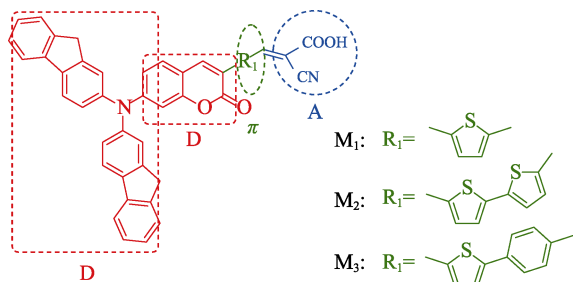
3 D-D- π -A 型香豆素染料

D-D- π -A 型香豆素染料的特点是有 2 个给体, 且 2 个给体可依次连接或者并列连接。此类染料共轭体系更大、给电子能力更强, 在吸光能力和电荷分离效率上表现出显著的优势^[37]。适用于高光吸收和高电荷分离效率的应用, 如高效太阳能电池和先进光催化反应等^[38]。此外, D-D- π -A 型香豆素的多样性设计使得分子结构可以根据具体需求进行定制和优化, 以达到最佳的光电性能。

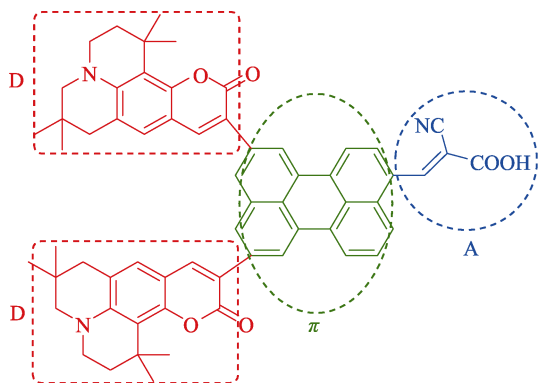
2015 年, ZHONG 等^[39]以三苯胺为辅助给体, 香豆素为主给体, 噻吩、联噻吩或噻吩-苯基为 π 桥, 氰基丙烯酸为受体, 合成了 ZCJ 系列香豆素染料, 其结构式如下所示, 对比了 D-D- π -A 型香豆素染料不同 π 桥的光谱、光伏和电化学性质。结果表明, 所有含三苯胺的染料都显示出相当高的摩尔消光系数, 证实了三苯胺的存在有利于电子转移和光电转化。而 3 种 π 桥相比, 联噻吩 (L₂) 和噻吩-苯基桥 (L₃) 相比于单噻吩桥 (L₁), 拥有更好的光谱性能和更高的光吸收率, 染料 L₂ 的 PCE 达到 6.24%。



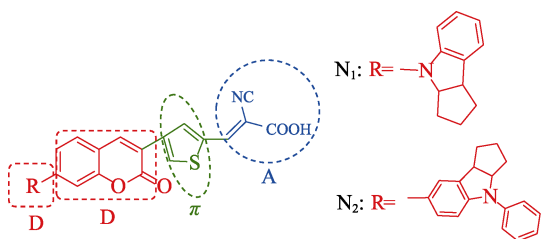
2017 年, HAN 等^[40]为提高开路电压和整体的转换效率, 用苄基取代 ZCJ 系列染料中三苯胺的苯, 合成了 3 种 D-D- π -A 型二苄基氨基香豆素染料, 其结构式如下所示, 并研究了二苄基氨基作为辅助给体对染料的影响。结果表明, 富电子苄基的引入促进了分子内电荷转移, 使最大吸收峰发生红移, 提高了光捕获能力, 与相应的二苯胺基香豆素染料相比, 提高了开路电压 (0.67 V), 染料 M₂ 的 PCE 达到 5.94%。因此, 将苄基作为辅助给体, 可作为功能化染料分子的选择之一。



2018 年, YANG 等^[41]设计并合成了一系列双给体蝴蝶状香豆素染料, 其结构式如下所示。双香豆素给体是通过并列方式连接在萘 π 桥上。这种蝴蝶状结构的设计有助于减少染料在半导体表面的聚集, 并可以覆盖 300~800 nm 的可见光吸收, 且具有较高的摩尔消光系数, 在 DSSC 中具有潜在的光电性能。

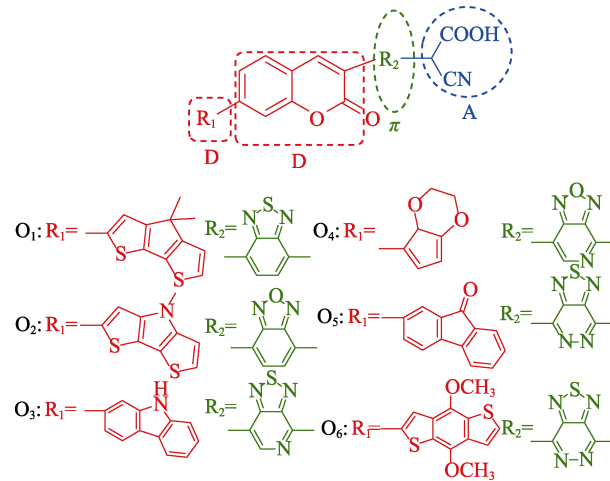


2019 年, JIANG 等^[42]将吡啶类分子引入香豆素结构中, 以噻吩为 π 桥、氰基丙烯酸为受体, 合成了两种吡啶结合香豆素给体的染料, 其结构式如下所示。结果显示, C-7 位吡啶衍生物取代的香豆素染料 N_1 与 N_2 在 DSSC 中均表现出优异的性能。根据构效关系分析原因, 可能是吡啶单元的引入提高了染料的抗聚集能力, 抑制了电荷复合。染料 N_2 相比较于 N_1 , 具有更大的共轭体系, 展现了更高的开路电压 (0.72 V)、短路电流 (11.09 mA/cm²) 和 PCE (5.47%)。



2021 年, VUAI 等^[43]利用刚性杂环取代香豆素 C-7 位作为辅助给体, 结合 3 种不同刚性 π 桥, 设计了 6 种香豆素染料, 其结构式如下所示。并计算了键长、键角和二面角等参数, 发现染料 O_1 和 O_2

相比于其他染料拥有强电子给体和较短的键长, 显示出较高的分子内电荷转移值, 有利于 DSSC 的光收集和电子注入, 因此, 染料 O_1 和 O_2 有望成为 DSSC 的新型染料分子。

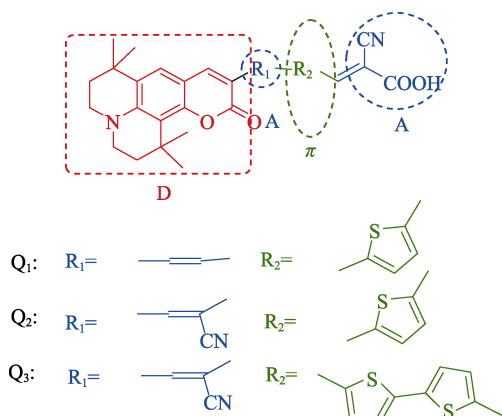


D-D- π -A 型香豆素染料根据不同的结构排列, 大致可分为线型排列和枝状排列, 线型 D-D- π -A 型香豆素染料结构有助于研究染料分子本身的激发态发生的能量转换过程, 如增大吸收光谱、提高光捕捉效率等^[44]。而构成枝状结构有助于改善染料吸收光谱性质, 同时在染料分子聚集、阻止电解质与光阳极接触等方面也有有利的影响。

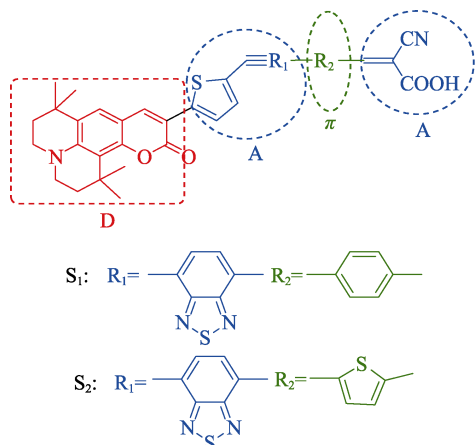
4 D-A- π -A 型香豆素染料

传统以 D- π -A 结构的染料制成的电池器件存在稳定性差、感光范围窄、开路电压低、电子寿命短等问题。WANG 等^[45]提出了 D-A- π -A 型有机染料, 通过在 D- π -A 型有机染料的电子给体与 π -共轭单元间引入吸电子基团 (如 -CN、-F、苯并噻二唑、喹啉等), 分子结构中额外引入一个吸电子基作为电子陷阱, 可以起到电荷分离的作用, 使有机染料多方面性能都得到提高, 如促进光激发电子由给体到受体/连接基团的传输, 缩小染料分子光学带隙能量, 增强染料对太阳光的光谱反应等。

2003 年, HARA 等^[46]在香豆素 NKX-2593 的基础上, 在电子给体与共轭单元之间引入电负性较大的 -CN, 合成了具有 D-A- π -A 特质的香豆素染料, 其结构式如下所示。-CN 的引入缩小了染料 HOMO、LUMO 的能级差, 但当 -CN 辅助受体与连接基团被 2 个噻吩隔开时, 染料分子 Q_3 的可见光吸收相对于染料 Q_2 有一定的蓝移, 2 种染料分子的 PCE 分别为 7.2% 和 7.7%。根据构效关系分析其原因, 可能是长距离的 π 桥不利于电子迁移。



2016 年, 宋逸聪^[47]引入苯并噻二唑作为电子陷阱, 设计并合成了两种 D-A- π -A 型香豆素染料, 其结构式如下所示。结果发现, 染料 S₂ 相比于 S₁ 拥有更好的分子平面性, 噻吩作为 π 桥相比苯有利于电子转移, 并且染料 S₂ 的最大吸收波长相比于 S₁ 红移了 20 nm, 拥有更好的光捕捉能力。但由于两种染料较差的抗聚集能力, 导致在太阳能电池器件中的性能都相对较低, PCE 仅为 0.53%, 因此, 后续工作可提高染料分子的空间位阻, 减少分子聚集。



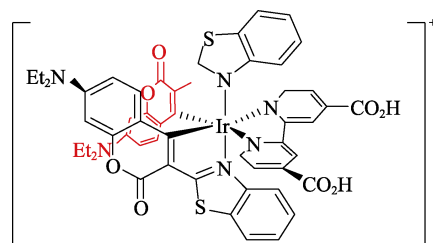
D-A- π -A 型香豆素染料主要通过香豆素染料结构中引入辅助电子受体—CN、苯并噻二唑等。受光激发后, 电子由香豆素给体通过—CN 或苯并噻二唑传输到 A 单元, 继而注入光阳极, 电负性较大的辅助电子受体在电子转移过程中起到电子陷阱的作用。这种结构修饰缩小了染料的光学带隙, 证实了氰基和苯并噻二唑辅助受体是促进 D-A- π -A 型香豆素染料吸收光谱红移的重要因素。除此之外, 辅助受体与 π 共轭单元对染料性能也存在明显的影响, 一些共轭单元的引入可能会带来染料激发态的猝灭, 需要进一步改善。

5 其他香豆素染料

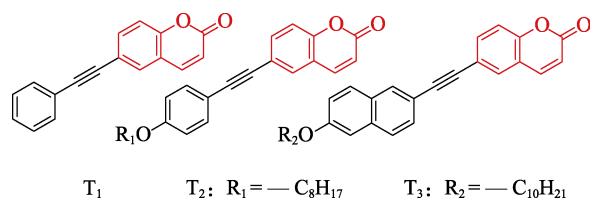
在 DSSC 领域, 还有一部分香豆素以奇特的结构扮演着有机物的重要角色。例如: 将香豆素与铱

(Ir) 环金属络合物结合的染料, 不仅提高了光吸收性能, 还为光谱调控提供了新的可能性^[48]; 通过在香豆素核心引入不同的配体, 可以合成具有液晶性质的染料, 通过调整液晶染料链末端的结构, 可以改进其光学性能^[49]。这些染料不仅能够提高 DSSC 器件的光吸收性能, 还为光谱调控提供了新的可能性。

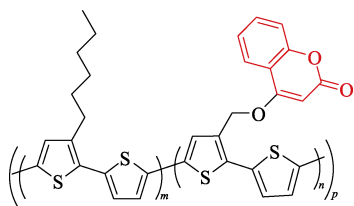
2016 年, SINOPOLI 等^[48]报道了一种香豆素-铱 (Ir) 金属配合物染料, 其结构式如下所示, 并在 DSSC 器件中展示出较好的电流效应 (6.53 mA/cm²)。该金属配合物具有较高能量的金属中心激发态, 从而具有良好的热稳定性和光化学稳定性。相比于一些金属配合物, 通过将香豆素与 Ir 金属结合, 染料增加了大量的光吸收性能, 具有更好的可见光吸收、电荷转移和热稳定性, 为光谱调控提供了可能性。



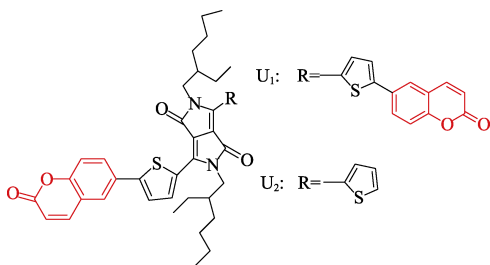
2018 年, MERLO 等^[49]在香豆素的 C-6 位连接芳炔键, 合成了 3 种具有液晶性质的香豆素染料, 其结构式如下所示。结果表明, 3 种染料通过调整末端链的结构, 改进了染料的光学性能。在链末端引入烷氧基提供了更高波长的吸收, 实现了更小的带隙, 显著优化了染料的光学性能, 3 种染料的 PCE 都达到约 3%。其中, 引入癸基 (T₃) 增加了诱导的各向异性, 转变为具有液晶性质的物质。但它们在 TiO₂ 表面的锚定性不佳, 可通过延长链末端的结构来提高吸附能力, 提高在 DSSC 中的光学性能。



2020 年, KALAY 等^[50]设计并合成了一种以香豆素-噻吩共聚物为电子给体、富勒烯为电子受体^[51]的有机染料, 其结构式如下所示。该染料不仅展现出 0.81% 的 PCE, 并具有 1.88 eV 的光学带隙。这一结果不仅证明了该香豆素功能化噻吩共聚物在光伏应用中的潜力, 也为未来开发基于敏化剂聚合物的 DSSC 器件奠定了重要的基础。

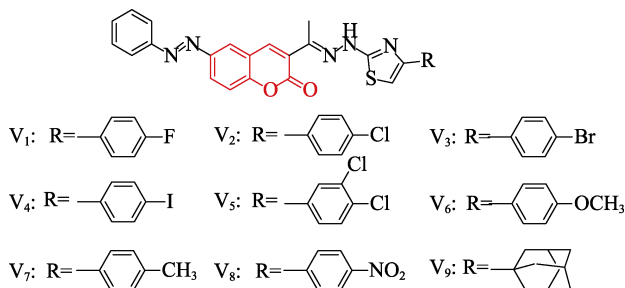


2023 年, MORE 等^[52]合成了 2 种香豆素-二酮吡咯化合物, 其结构式如下所示。其中, 染料 U_1 是通过在二酮吡咯两侧各连接 1 个香豆素基团形成的 1 个对称结构分子。结果表明, 2 种分子均具有较窄的带隙能和较低的能级, 使它们能够实现强烈的光谱吸收, 染料 U_1 、 U_2 的 PCE 达到了 9.72% 和 6.37%。对称结构分子 U_1 与不对称结构 U_2 相比, 对称共轭结构具有更高的热稳定性, 有利于 DSSC 器件的应用。

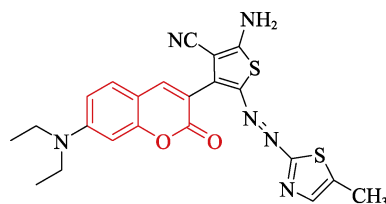


偶氮染料是一类由偶氮基团 ($-N=N-$) 组成的化合物, 它能够通过热或光化学顺反式转化改变其几何构型, 引入偶氮基团可能会产生强烈的光吸收发色团, 对于光伏器件比较有利, 其中以香豆素为给体, 富勒烯为受体的化合物器件已达到相当高的效率。含有偶氮基团的化合物已被用作太阳能电池的敏化剂或空穴传输材料。

2022 年, PIECHOWSKA 等^[53]报道了 9 种含噻唑的香豆素偶氮染料, 其结构式如下所示, 研究了所合成的染料中噻唑环上的取代基结构对电化学性质和光伏响应的影响。结果显示, 引入偶氮部分可以产生强的吸光发色团, 而取代基的种类影响了化合物的 HOMO 和 LUMO 能级, 进而影响了带隙能。9 种取代基中, 染料 V_2 、 V_5 和 V_9 在光伏电池中没有表现出活性; 而染料 V_6 和 V_7 的化合物具有最低的带隙能; 染料 V_1 具有最高的带隙能。带隙能越低, 越有利于电子迁移, 因此, 染料 V_6 和 V_7 光伏活性较好。其中, 染料 V_6 在三元太阳能电池中表现出最高的 PCE, 约为 2.68%。



2023 年, YAHYA 等^[54]合成了一种香豆素-噻吩-噻吩杂环的偶氮染料, 其结构式如下所示, 并对其可逆性和 pH 敏感度进行了研究。结果表明, 加入偶氮部分可以提高物理化学稳定性和光学性质, 所合成的这类染料在水和有机介质中对氢氧根离子异常敏感, 在其中加入酸, 可以使其恢复到原来的状态, 实现了香豆素染料的再生能力, 且该染料展示了出色的热稳定性, 能够承受高达 200 °C 的温度。



6 结束语与展望

对近年来关于香豆素染料结构与性能的相关文献进行归纳, 结果表明, 香豆素染料分子结构的多样性使其性能差异巨大。在香豆素染料分子的设计中, D 单元、A 单元及 π 共轭单元的组合方式不同, 可得到 D-A 型、D- π -A 型、D-D- π -A 型、D-A- π -A 型等不同结构的香豆素染料, 并按照不同的研究目的及需求, 调控香豆素染料的结构, 从而改变其光吸收特性、HOMO、LUMO 能级、溶解性等问题。

通过以下几种方式构筑染料分子结构来提升染料效率: (1) 通过修饰电子给体结构或构筑多电子给体构型来增强染料的给电子能力; (2) 通过修饰电子受体结构或构筑多电子受体构型来增强染料的吸电子能力; (3) 修饰 π 桥扩展分子构筑大平面共轭结构或引入分子内功能化基团; (4) 在染料分子结构中引入具有位阻效应的取代基团, 如在 D 或 π 单元上引入烷基或烷氧基链等; (5) 与金属形成配合物得到高开路电压的 DSSC。分子结构优化不仅能够调节其光吸收范围, 还能够优化电子能级, 提高电子注入效率, 促进电荷的有效分离和传输, 显著增强光电转换效率。

尽管香豆素染料在敏化太阳能电池中的研究取得了显著的进展, 但仍存在一些挑战, 例如: 如何进一步优化香豆素染料的分子结构以提高其 PCE 和长期稳定性, 如何通过分子设计实现多功能化, 以及如何降低成本以实现大规模生产和应用, 这些都是需要深入探讨和解决的问题。因此, 未来的研究有望围绕香豆素染料的结构优化、电子给体与受体的匹配改进, 以及提升染料与半导体界面间相互作用的稳定性等方面进行, 还可以利用纳米技术和界面工程等先进技术来进一步提高这些染料的 PCE 和

稳定性。随着有机合成技术的不断进步和对香豆素染料分子设计理论的深入研究, 香豆素染料在 DSSC 领域的应用前景将更加广阔。期待进一步的研究能够开发出性能更优异、成本更低廉的香豆素染料, 为高效、环保的太阳能电池的研发和应用作出更大的贡献。

参考文献:

- [1] de BORBA I C G, BRIDI H, SOARES K D, *et al.* New natural coumarins from *Trichoclina macrocephala* (Asteraceae)[J]. *Phytochemistry Letters*, 2019, 32: 129-133.
- [2] HOU F, MEI C Y, LIANG L, *et al.* Benzodithiophene-cored small optoelectronic molecules: Influence of extension direction of conjugated segments[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(7): 1586-1595.
- [3] CHEN R F, TANG Y T, WAN Y F, *et al.* Promoting singlet/triplet exciton transformation in organic optoelectronic molecules: Role of excited state transition configuration[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 6225.
- [4] de OLIVEIRA E M, COELHO F L, ZANINI M L, *et al.* Iron oxide nanoparticles labeled with an excited-state intramolecular proton transfer dye[J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(20): 3176-3180.
- [5] YOSHIKAWA C, ISHIDA H, OHASHI N, *et al.* Construction of 7-diethylaminocoumarins promoted by an electron-withdrawing group[J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2021, 69(7): 608-611.
- [6] SOYLU M, AL-GHAMDI A A, FAROOQ W A, *et al.* Correlations for coumarin additive on the electrical and photocatalytic activity of TiO₂ modified by thiourea[J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 154: 26-37.
- [7] PIECHOWSKA K, BARANOWSKA-ŁĄCZKOWSKA A, ŁĄCZKOWSKI K Z, *et al.* Novel azocoumarin derivatives-Synthesis and characterization[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(10): 5767.
- [8] HARA K, TACHIBANA Y, OHGA Y, *et al.* Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 77(1): 89-103.
- [9] ATHANAS A B, THANGARAJ S, KALAIYAR S. Co-sensitization of ruthenium (II) dye-sensitized solar cells by coumarin based dyes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 699: 32-39.
- [10] HOSSEINNEZHAD M. Cosensitization with vat-based organic dyes for enhanced spectral response of dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46: 2290-2295.
- [11] ZHANG L, COLE J M. Dye aggregation in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(37): 19541-19559.
- [12] JADHAV M M, VAGHASIYA J V, PATIL D S, *et al.* Structure-efficiency relationship of newly synthesized 4-substituted donor- π -acceptor coumarins for dye-sensitized solar cells[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(7): 5267-5275.
- [13] CHEN M G, LI W X, KUMAR A, *et al.* Covalent atomic bridges enable unidirectional enhancement of electronic transport in aligned carbon nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(21): 19315-19323.
- [14] KANG R (康蕊). Study on synthesis and photovoltaic performance coumarins types sensitized dyes with azole π -bridge[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2015.
- [15] HAN L, KANG R, ZU X Y, *et al.* Novel coumarin sensitizers based on 2-(thiophen-2-yl) thiazole π -bridge for dye-sensitized solar cells[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2015, 14(11): 2046-2053.
- [16] ECHEVERRY-GONZALEZ C A, ORTIZ A, INSUAITY B. Rhodanine-based light-harvesting sensitizers: A rational comparison between 2-(1,1-dicyanomethylene)rhodanine and rhodanine-3-acetic acid[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(22): 8781-8787.
- [17] KAKIAGE K, OSADA H, AOYAMA Y, *et al.* Achievement of over 1.4 V photovoltage in a dye-sensitized solar cell by the application of a silyl-anchor coumarin dye[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 35888.
- [18] VEKARIYA R L, VAGHASIYA J V, DHAR A. Coumarin based sensitizers with ortho-halides substituted phenylene spacer for dye sensitized solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2017, 48: 291-297.
- [19] DHAR A, KUMAR N S, PAUL P K, *et al.* Influence of tagging thiophene bridge unit on optical and electrochemical properties of coumarin based dyes for DSSCs with theoretical insight[J]. *Organic Electronics*, 2018, 53: 280-286.
- [20] SAYGILI Y, SÖDERBERG M, PELLET N, *et al.* Copper bipyridyl redox mediators for dye-sensitized solar cells with high photovoltage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(45): 15087-15096.
- [21] FRANCO F C. Tuning the optoelectronic properties of oligothiophenes for solar cell applications by varying the number of cyano and fluoro substituents for solar cell applications: A theoretical study[J]. *Journal of Chemical Research*, 2020, 44(3/4): 235-242.
- [22] IMAE I, TADA N, HARIMA Y. Tuning of electronic properties of novel donor-acceptor polymers containing oligothiophenes with electron-withdrawing ester groups[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(5): 2341-2355.
- [23] JIANG S L (蒋绍亮), LIU J (刘杰), CUI Y H (崔艳红), *et al.* Syntheses and photovoltaic performance of nitrogen-containing rigid heterocycle substituted coumarin sensitizing dyes[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2018, 38(12): 3219-3226.
- [24] MASHRAQUI S H, GHORPADE S, MESTRI R, *et al.* Synthesis of new donor-acceptor thiophene linked coumarin chromophores: Potential photosensitizers for dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 28: 491-497.
- [25] WANG Y, ZHENG Z W, LI T Y, *et al.* D-A- π -A motif quinoxaline-based sensitizers with high molar extinction coefficient for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(45): 31016-31024.
- [26] AHMED S, BORA S R, CHUTIA T, *et al.* Structural modulation of phenothiazine and coumarin based derivatives for high performance dye sensitized solar cells: A theoretical study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(23): 13190-13203.
- [27] SAAD E M, DONGOL M, IBRAHIM M, *et al.* Effect of carboxylic acid and cyanoacrylic acid as anchoring groups on coumarin 6 dye for dye-sensitized solar cells: DFT and TD-DFT study[J]. *Structural Chemistry*, 2022, 33(6): 1921-1933.
- [28] IMAE I, TADA N, HARIMA Y. Tuning of electronic properties of novel donor-acceptor polymers containing oligothiophenes with electron-withdrawing ester groups[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(5): 2341-2355.
- [29] TROIANO J L, CRABTREE R H, BRUDVIG G W. Optimization of surface loading of the silatrane anchoring group on TiO₂[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(5): 6582-6589.
- [30] ZHU C, KALIN A J, FANG L. Covalent and noncovalent approaches to rigid coplanar π -conjugated molecules and macromolecules[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(4): 1089-1100.
- [31] WU Q, ZHAO D, GOLDEY M B, *et al.* Intra-molecular charge transfer and electron delocalization in non-fullerene organic solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(12): 10043-10052.
- [32] AKASH S, SHWETHARANI R, KUSUMA J, *et al.* Highly efficient and durable electron transport layer for QDSSC: An integrated approach to address recombination losses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 897: 162740.
- [33] RATTANAWAN R, PROMARAK V, SUDYOADSUK T, *et al.* Theoretical design of coumarin derivatives incorporating auxiliary acceptor with D- π -A- π -A configuration for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 322/323: 16-26.
- [34] MARTINS S, AVO J, LIMA J, *et al.* Styryl and phenylethynyl based coumarin chromophores for dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 353: 564-569.
- [35] WANG R, CHANG S Y, MENG L, *et al.* Design of a rigid scaffold structure toward efficient and stable organic photovoltaics[J]. *Matter*, 2019, 1(2): 402-411.
- [36] SARRATO J, PINTO A L, MALTA G, *et al.* New 3-ethynylaryl coumarin-based dyes for DSSC applications: Synthesis, spectroscopic properties, and theoretical calculations[J]. *Molecules*, 2021, 26(10): 2934.
- [37] PARK J H, NAM D G, KIM B M, *et al.* Planar D-D- π -A organic sensitizers for thin-film photoanodes[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8): 1810-1817.