高性能 D- π -A 型三芳胺类光敏染料的设计理论和表征

张建钊, 顾冬梅, 耿允, 苏忠民*

东北师范大学化学学院, 长春 130024

*通讯作者, E-mail: zmsu@nenu.edu.cn

收稿日期: 2015-07-15; 接受日期: 2015-09-18; 网络版发表日期: 2015-11-18

doi: 10.1360/N032015-00124

摘要 基于密度泛函理论(DFT)以及含时密度泛函理论(TDDFT)计算, 系统研究了具有不同 π 桥(环戊联噻吩 T 和二萘嵌苯 P)和受体(氰基丙烯酸 CA、苯并噻二唑-苯甲酸 BTBA 和乙炔基苯并噻二唑-苯甲酸 EBTBA)的 6 个 D- π -A 芳胺类染料分子的几何和电子结构、吸收光谱、电子注入寿命、染料吸附后导带能级的移动以及电子复合速率等性质. 计算结果表明, 除 TPA-P-BTBA 分子外, 其余分子均展现出可以与 TPA-T-CA (C218)相媲美甚至超越的光捕获能力; 所有染料的电子注入寿命均在飞秒(fs)尺度上, 展现出超快的电子注入速率; 染料吸附之后所引起的 TiO_2 半导体导带能级移动均为 0.25 eV 左右, 有利于开路电压(V_{oc})的提高. 重要的是, 对于电子复合速率, TPA-T-CA 约是 TPA-T-EBTBA 和 TPA-P-EBTBA 的 44 倍, 是 TPA-T-BTBA 的 11 倍, 因此推测, TPA-P-EBTBA、TPA-T-EBTBA 以及 TPA-T-BTBA 将具有更高的短路电流、开路电压和效率, 将成为染料敏化太阳能电池(DSSC)领域中具有很大潜力的优秀光敏剂替代者.

关键词

染料敏化太阳能电池
二萘嵌苯
密度泛函理论
电子注入寿命
电子复合

1 引言

染料敏化太阳能电池(DSSC)具有的高转换效率、低成本、环境友好等优点, 使其商业化生产成为可能. 染料敏化太阳能电池主要由半导体薄膜、染料敏化剂、电解质和对电极等组成. 其中, 染料敏化剂是构成 DSSC 器件的核心部件, 主要有 3 种类型: (1) 金属钌染料^[1], 虽然此类染料转换效率较高, 具有良好的化学和电化学稳定性, 但是钌金属资源匮乏, 价格昂贵, 且对环境有害, 所以近年来的发展比较缓慢; (2) 基于金属锌的卟啉类染料^[2], 具有与太阳光谱匹配良好的吸收光谱, 因此具有较大的短路电流值, 光电转换效率(PCE)最高的 DSSC 就是利用这类染料制

作的; (3) 不含金属的纯有机染料, 由于其具有价格低廉、光谱可调等众多优点, 在近些年受到科学家的广泛关注和研究, 尤其近两年, 基于纯有机染料的 DSSC 设备, PCE 频频冲击甚至突破 10%^[3-8], 使之足以与前者抗衡. 特别是, 纯有机染料分子结构非凡的多样性使其具备了巨大的发展空间以及美好的前景.

目前, 主流 DSSC 有机染料主要采用给体- π 桥-受体(D- π -A)模式. 2010 年, 王鹏课题组^[3]设计了以三苯胺为给体的染料 C219, 其 PCE 达到 10.4%, 一举打破当时有机染料的记录. 对于 π 桥部分的设计, 王鹏课题组将联噻吩进行刚性处理, 取得了不错的效果. 近期, 又涌现出一些新型的结构作为 π 桥单位. 例如,

Yao 等^[9]将二萘嵌苯作为 π 桥引入到染料敏化剂中合成了 C261, 其 PCE 达到 8.8%. 同时, 染料受体部分取得的成绩也同样显赫, 氰基丙烯酸由于其出色的吸电子能力一直是染料敏化剂受体的首要选择, 随着近期受体研究的不断深入, 一些新式组合型受体逐渐崭露头角. 例如, 王鹏课题组^[5]合成了含有苯并噻二唑-苯甲酸受体的染料 C259, 其 PCE 突破至 11.5%; 另外, 基于以乙炔基苯并噻二唑-苯甲酸为受体的铕卟啉染料 SM315, Mathew 等^[2]报道了 PCE 高达 13% 的 DSSC.

尽管近年来纯有机染料取得了许多喜人的成绩, 但是却始终没有超过前两类染料, 因此, 设计高性能有机染料仍然是 DSSC 研究领域中的重要课题. 在本工作中, 我们根据已有的一些优秀片段, 如图 1 所示, 以三芳胺(TPA)为给体, 环戊联噻吩(T)和 N 环合的二萘嵌苯(P)为 π 桥, 氰基丙烯酸(CA)、苯并噻二唑-苯甲酸受体(BTBA)、乙炔基苯并噻二唑-苯甲酸(EBTBA)为受体, 构建了 6 个具有 D- π -A 分子结构的染料, 并以其中的 TPA-T-CA (C218)为参考^[10], 利用量子化学方法, 计算了 6 个染料的紫外可见吸收光谱、电子注入寿命、导带能级移动, 以及电子复合速率等性质, 以期实验快速筛选高性能染料提供一定的理论依据.

2 计算方法

2.1 理论背景

DSSCs 总的功率转换效率(η)可以用以下公式来评价:

图 1 光敏染料的分子结构示意图

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = FF \frac{V_{\text{oc}} J_{\text{sc}}}{P_{\text{in}}} \quad (1)$$

式中 P_{in} 是入射光的强度, $P_{\max}$ 是太阳能电池的最大功率, J_{sc} 是短路电流, V_{oc} 是开路电压, FF 是填充因子.

对于 J_{sc} , 可描述为:

$$J_{\text{sc}} = \int eIPCE(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda \\ = \int eLHE(\lambda) \Phi_{\text{inject}} \eta_{\text{collect}} I_s(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

式中 $LHE(\lambda)$ 是指定波长单色光的捕获效率, Φ_{inject} 是光生电子的注入效率, η_{collect} 是光生电子在对电极上的收集效率, $I_s(\lambda)$ 是太阳光的光子通量.

而对于 V_{oc} , 可描述为:

$$V_{\text{oc}} = \frac{E_c + \Delta CB}{q} + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{n_c}{N_c} \right) - \frac{E_{\text{redox}}}{q} \quad (3)$$

式中 E_c 是半导体的导带能级, ΔCB 是染料吸附到半导体 TiO_2 后, 半导体的导带能级移动量, n_c 是半导体中导带的电子数目, N_c 是半导体的电子态密度, E_{redox} 是电解质中氧化还原电对的氧化还原电势, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, q 是单位电荷的电荷量.

从式(2)和(3)可以看出, 影响染料性能的参数主要为 $LHE(\lambda)$ 、 Φ_{inject} 、 η_{collect} 、 ΔCB 和 n_c . 其中 Φ_{inject} 与注入到半导体中的电子注入寿命有关, η_{collect} 和 n_c 与染料阳离子的复合程度有关. 因此, 本文主要从吸收光谱、注入寿命、导带边缘的移动以及电子复合程度等方面来对染料进行快速理论筛选.

2.2 计算细节

所有的单分子计算均采用 Gaussian 09 程序包完成^[11]. 染料分子的基态几何结构优化在 B3LYP/6-31G(d)水平下完成, 进而进行了频率计算, 发现均无虚频, 说明所有分子的几何结构均处于局域最小值. 针对激发态的计算, 在 CAM-B3LYP/6-31G(d)水平下进行, 并通过导体极化连续模型(CPCM)来考虑溶剂化效应(乙腈). 通过将计算得到的 TPA-T-CA (C218) 的激发能(521 nm, 2.38 eV)与实验值进行对比^[10], 发现误差很小, 仅 0.02 eV, 所以我们认为泛函的选取是合理的. 染料吸附到半导体之后的计算是利用 SIESTA 程序包完成的^[12-14], 且采用 CPCM-B3LYP/SVP 方法在乙腈溶剂中计算了 TiO_2 半导体在吸附染料前后导带能级的改变.

3 结果与讨论

本文选取广泛使用的 $(\text{TiO}_2)_{38}(101)$ 面作为染料分子吸附半导体的表面模型, De Angelis^[15]已经通过含时密度泛函理论(TDDFT)证明了 $(\text{TiO}_2)_{38}$ 的最小跃迁能为 3.2 eV, 十分贴近实验值, 因此我们选用 $(\text{TiO}_2)_{38}$ 团簇模拟染料吸附的半导体是合理的. 染料能以多种方式吸附到半导体上, 但大量实验表明, 二齿桥连的吸附方式更稳定, 因此本文将采用二齿桥连的吸

附方式^[16,17]来讨论染料与半导体的相互作用.

3.1 几何和电子结构

作为 DSSC 器件核心的光敏染料, 需要具备宽而强的光吸收和单方向的电荷转移特征. 因此给受体之间的共轭程度是我们重点关注的因素之一. 我们在 B3LYP/6-31G(d)的水平下优化了 6 个染料分子, 结构列于图 2 中, 其中给体/ π 桥/受体之间的二面角也标注在其中. 我们可以发现, TPA 给体和 T 桥之间的

图 2 在 B3LYP/6-31G(d)水平下优化得到的光敏染料的几何结构以及在 CPCM-CAM-B3LYP/6-31G(d)水平下计算得到的染料的前线分子轨道(FMO)

二面角在 $22.95^\circ \sim 24.43^\circ$ 之间, 而 TPA 给体与 P 桥之间的二面角则在 $49.08^\circ \sim 49.48^\circ$ 之间. 显然, 相比于 TPA 与 T, TPA 与 P 之间的二面角更大, 主要由苯基之间的位阻作用导致. 对于 π 桥/受体之间的二面角, 除了 TPA-P-CA (-6.59°) 和 TPA-P-BTBA (-48.27°), 其余 4 个分子 π 桥/受体之间的二面角均不超过 3° , 表明它们具有很好的共轭性质. 而良好的共轭程度可以使前线分子轨道(FMO)更加离域, 有利于吸收光谱与太阳光通量谱重叠匹配. 但是, 过多追求 FMO 的离域却可能导致空穴-电子不能进行有效的电荷分离. 图 2 中展示了 6 个染料分子的 FMO 图(在 CPCM-CAM-B3LYP/6-31G(d) (乙腈溶剂)水平下计算单点得到), 其中 HOMO 均主要分布在 TPA 给体和部分 π 桥上, 而 LUMO 均主要分布在受体上和部分 π 桥上, 表明染料在光激发之后表现出了利于空穴-电子分离的单方向的电荷转移特征. 总之, 调节染料分子的 π 桥、受体是调节染料分子几何和电子结构的重要手段.

3.2 吸收光谱的影响

染料对太阳光的捕获能力决定着 DSSC 器件最大短路电流的极限大小^[18]. 因此, 我们对所有的染料分子进行了激发态的计算, 计算数据列于表 1 中, 从结果可以看出, 所有染料分子的吸收跃迁均主要是由 HOMO $\rightarrow$ LUMO 和 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 组成, 印证了所有分子 S_0 到 S_1 的跃迁应属于电荷转移跃迁(CT). 而计算得到的电荷转移指数 D_{CT} ^[19,20], 也证明了所有分子均具有 CT 特征. 为了更加直观地评价染料的吸收性质, 我们利用 Multiwfn^[21]模拟了染料的吸收光谱, 如图 3 所示. 从图 3 可看出, 最大吸收峰位呈现出 TPA-T-BTBA>TPA-P-CA>TPA-T-CA (C218)>TPA-T-EBTBA>TPA-P-EBTBA>TPA-P-BTBA 的趋势, 分别为 535、524、521、517、514 和 468 nm. 通常, 最大吸收峰位的红移有利于与太阳光谱重叠匹配, 进而更有效地利用太阳光. 因此, 相对于其他染料, P 和 BTBA 的组合明显不利于染料分子对太阳光的吸收, 推测其原因可能是 P 与 BTBA 之间的二面角较大. 而通过图 3 可以看出, 当 P 与 EBTBA 组合时, 最大吸收峰位有了明显的红移, 这可能是乙炔基的引入削弱了 P 与 BTBA 之间苯环的位阻作用, 从而增强了分子的共轭程度, 进而使最大吸收峰位相比于 TPA-P-BTBA 有了明显的红移. 同时也可以看出, 无论是 P 还是 T, 在与 CA 受体组合时, 均对最大吸收

峰位影响不大. 另外, 从振子强度对比可以看出, T 相比于 P 有助于增强分子的振子强度. 为了更直观地评价染料分子的光捕获能力, 我们又计算了染料的 LHE 曲线, 并据此估算了理论短路电流极限 J_{sc}^{max} , 详细计算方法参见考文献[18], 数据列于表 1 中. 显然, TPA-T-BTBA 分子的光捕获能力最强, 短路电流极限 J_{sc}^{max} 达到了 28.58 mA/cm^2 , 其次是 TPA-T-CA、TPA-T-EBTBA、TPA-P-CA 和 TPA-P-EBTBA, 其 J_{sc}^{max} 分别为 26.89、26.89、26.86 和 26.28 mA/cm^2 , 均在 26 mA/cm^2 左右, 且相差不大; 而 TPA-P-BTBA 的光捕获能力较差, J_{sc}^{max} 只有 18.02 mA/cm^2 , 不利于输出高的短路电流. 总之, 相比于 TPA-T-CA, 染料 TPA-T-BTBA、TPA-T-EBTBA、TPA-P-CA 和 TPA-P-EBTBA 均展现出与之媲美甚至超越的光捕获能力.

3.3 电子注入寿命

电子从染料注入到半导体的过程, 是电子参与 DSSC 工作回路中的一个重要环节. 为此, 采用 Newns-Anderson 模型对电子注入寿命进行估算^[22], 电子注入寿命与注入速率成反比关系, 因此电子注入寿命越小, 注入速率越大, 注入效率越高. 该方法

图 3 计算得到的光敏染料的紫外可见吸收光谱以及 LHE 曲线

表 1 计算得到的 S_0 - S_1 态的最大吸收波长($\lambda_{\max}$)、跃迁能(E)、振子强度(f)、电子转移距离(D_{CT}), 以及理论最大短路电流($J_{sc}^{\max}$)

Dye	Transition assignment	$\lambda_{\max}$ (nm)	E (eV)	f	D_{CT} (Å)	$J_{sc}^{\max}$ (mA/cm ²)
TPA-T-CA	H→L(64%), H-1→L(30%)	521	2.38	2.01	2.41	26.89
TPA-T-BTBA	H→L(61%), H-1→L(29%)	535	2.32	1.65	2.75	28.58
TPA-T-EBTBA	H→L(52%), H-1→L(29%)	517	2.40	2.22	2.94	26.89
TPA-P-CA	H→L(55%), H-1→L(41%)	524	2.37	1.60	1.78	26.86
TPA-P-BTBA	H→L(57%), H-1→L(21%)	468	2.65	1.32	3.11	18.02
TPA-P-EBTBA	H→L(58%), H-1→L(19%)	514	2.41	2.08	2.77	26.28

通过对染料吸附之后 LUMO 能级的变化以及能量展宽 $\hbar\Gamma$ 来对电子注入寿命进行描述, 该展宽遵循典型的洛伦兹分布:

$$L_{LUMO}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)}{(E - E_{LUMO})^2 + \left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)^2} \quad (4)$$

式中 $L_{LUMO}(E)$ 代表染料 LUMO 能级的分布. 通过求得能量展宽 $\hbar\Gamma$, 可以得到近似的电子注入寿命 $\tau = 658 / \hbar\Gamma$. 该方法可以对 Dye/TiO₂ 的电子注入过程进行有效的模拟, 并已经广泛地应用到 DSSC 的研究中. 从表 2 的数据可以看出, 电子注入寿命的顺序为 TPA-P-EBTBA > TPA-T-EBTBA > TPA-T-BTBA > TPA-P-BTBA > TPA-P-CA > TPA-T-CA. 相应地, 电子注入速率则呈现相反趋势. 由此可以推断, CA 受体相对于 BTBA 受体和 EBTBA 受体更有利于电子注入. 同时发现, 尽管不同分子之间的电子注入寿命不同, 但所有染料分子的注入寿命均在同一个尺度(fs)上, 表明光生电子的超快注入. 因此, 从电子注入寿命上分析, 6 个染料之间的电子注入效率差别应该不是很大.

3.4 导带能级移动

众所周知, 染料的吸附会引起半导体导带边缘的正向移动, 而这种正向移动有助于开路电压 V_{oc} 的提高. 因此, 下面将讨论不同染料的吸附对导带移动

表 2 计算得到的电子注入速率 τ_{calc} 及相应参数

Dye	$E_{LUMO(ads)}$ (eV)	$\hbar\Gamma_{calc}$ (meV)	τ_{calc} (fs)
TPA-T-CA	-3.02	81.00	8.12
TPA-T-BTBA	-3.04	55.40	11.88
TPA-T-EBTBA	-3.12	46.24	14.23
TPA-P-CA	-3.05	72.78	9.04
TPA-P-BTBA	-2.94	60.30	10.91
TPA-P-EBTBA	-3.12	40.57	16.22

的影响, 计算得到的导带移动量列于表 3 中. 可以看出, 不同的染料吸附后均可以使半导体的导带发生明显的移动, 其移动量的顺序为 TPA-T-CA > TPA-P-CA > TPA-T-BTBA > TPA-P-BTBA > TPA-T-EBTBA > TPA-P-EBTBA. 但是其中的最大值(TPA-T-CA, 0.276 eV)与最小值(TPA-P-EBTBA, 0.251 eV)之间只相差 0.025 eV, 可见染料吸附虽然能产生 0.251~0.276 eV 左右的导带移动量来提高 V_{oc} , 但彼此之间的差异很小. 这主要是由两个原因导致的^[23]: (1) 染料吸附之后电子密度的重排现象(q^{CT}); (2) 偶极矩导致的静电势效应(V_{EL}). 因此, 我们计算了相应的 q^{CT} 和 V_{EL} 值, 详细计算细节请参考文献[23]. 可以看出, 相近的 q^{CT} 和 V_{EL} 值使它们具有相似的导带能级移动.

3.5 电子复合速率

大量实验表明, 注入电子与染料阳离子之间的复合是影响 DSSC 器件效率的关键因素之一, 它是电子损失的一个重要的过程, 直接影响 $\eta_{collect}$ 和 n_c , 进而影响 J_{sc} 、 V_{oc} 以及最终的 η . 根据非绝热电子转移理论^[24-26], 电子转移速率 k_{rec} 随给、受体态之间的距离 r 增大成幂指数减小:

$$k_{rec} = \frac{H_{AB}^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (5)$$

$$H_{AB}^2 = H_0^2 e^{-\beta r} \quad (6)$$

式中 H_{AB} 是电子耦合项, β 是衰减指数, r 是给、受体态

表 3 染料吸附以后半导体导带能级移动量(ΔCB)、电荷转移量(q^{CT}), 以及在 TiO₂ 表面的平均静电势(V_{EL})

Dye	ΔCB (eV)	q^{CT} (e)	V_{EL} (eV)
TPA-T-CA	0.276	0.393	-3.07
TPA-T-BTBA	0.255	0.406	-3.05
TPA-T-EBTBA	0.253	0.406	-3.03
TPA-P-CA	0.266	0.407	-3.02
TPA-P-BTBA	0.254	0.393	-3.02
TPA-P-EBTBA	0.251	0.386	-3.02

之间的距离. Clifford 等^[27]也通过实验证明了氧化态染料空穴位置距离半导体表面越远, 电子复合越慢. 而我们之前的工作也从理论上证明了这点^[18]. 因此, 本工作计算了氧化态染料空穴到半导体表面的距离 r , 列于表 4 中. 式(6)中的衰减指数值通常可以设定为经验值 0.5, 那么, 以电子耦合最小的 TPA-P-EBTBA 为参考可以得出电子耦合项的倍数关系, 见表 4. 因此, 在其他参数近似认定为相同的情况下, 可以预测电子复合速率的顺序为 TPA-P-EBTBA < TPA-T-EBTBA < TPA-P-BTBA < TPA-T-BTBA < TPA-P-CA < TPA-T-CA. 其中, TPA-T-EBTBA 和 TPA-P-EBTBA 相当, TPA-P-BTBA 和 TPA-T-BTBA 的电子复合速率是 TPA-P-EBTBA 的 2.1 和 4.1 倍. 而对于 TPA-P-CA 和 TPA-T-CA, 其电子复合速率是 TPA-P-EBTBA 的 27.1 和 44.1 倍. 显然, 巨大的电子复合差异将成为影响效率的重要因素, 其中 TPA-P-CA 和 TPA-T-CA 将会产生大量注入电子的损失, 进

而降低短路电流 J_{sc} 和开路电压 V_{oc} . 反过来讲, 相比于 TPA-T-CA, TPA-T-EBTBA 和 TPA-P-EBTBA 由于较小的电子复合速率, 大大削弱了注入电子的损失, 从而可以稳定 J_{sc} 和 V_{oc} .

4 结论

综上所述, 本文利用 DFT 和 TD-DFT 方法, 考察了 6 个不同染料分子的吸收光谱、电子注入寿命、半导体导带能级的移动和电子复合程度. 结果表明, 所有的染料均具有 fs 尺度超快的电子注入速率, 可以确保电子的有效注入; 染料吸附引起的半导体导带能级移动在 0.251~0.278 eV 之间, 差别微小. 而通过对短路电流极限 J_{sc}^{max} 的计算, 可以发现, 除了 TPA-P-BTBA, 其余染料的 J_{sc}^{max} 均在 26 mA/cm² 左右, 而实验测得的 C218 的短路电流为 13.01 mA/cm², 说明近半数的光生电子在电子注入之后通过电子复合过程而损失. 通过空穴-半导体表面空穴 r 的计算, 发现 TPA-T-CA 的电子复合速率约是 TPA-T-EBTBA 和 TPA-P-EBTBA 的 44 倍, 是 TPA-T-BTBA 的 11 倍. 因此推测, 相比于 TPA-T-CA, TPA-T-EBTBA、TPA-P-EBTBA 和 TPA-T-BTBA 将具有更高的短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 和 PCE, 染料性能排序为 TPA-P-EBTBA $\approx$ TPA-T-EBTBA > TPA-T-BTBA > TPA-T-CA, 因此所设计的 TPA-P-EBTBA、TPA-T-EBTBA 和 TPA-T-BTBA 3 个分子将成为 DSSC 领域中具有潜力的染料候选者.

表 4 计算得到的氧化态染料空穴与半导体表面的距离 r 和 $H_{AB}^2/H_{AB(TPA-P-EBTBA)}^2$ 的比值

Dye	r (Å)	$H_{AB}^2/H_{AB(TPA-P-EBTBA)}^2$
TPA-T-CA	11.1	44.7
TPA-T-BTBA	15.9	4.1
TPA-T-EBTBA	18.1	1.3
TPA-P-CA	12.1	27.1
TPA-P-BTBA	17.2	2.1
TPA-P-EBTBA	18.7	1.0

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21131001, 21203019)和高等学校博士学科点专项科研基金与香港研究资助局研究用途补助金合作项目(20120043140001)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Yu Q, Wang Y, Yi Z, Zu N, Zhang J, Zhang M, Wang P. High-efficiency dye-sensitized solar cells: the influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. *ACS Nano*, 2010, 4: 6032–6038
- 2 Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod Basile FE, Ashari-Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin Md K, Grätzel M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat Chem*, 2014, 6: 242–247
- 3 Zeng W, Cao Y, Bai Y, Wang Y, Shi Y, Zhang M, Wang F, Pan C, Wang P. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks. *Chem Mater*, 2010, 22: 1915–1925
- 4 Yao Z, Wu H, Ren Y, Guo Y, Wang P. A structurally simple perylene dye with ethynylbenzothiadiazole-benzoic acid as the electron-acceptor achieves an over 10% power conversion efficiency. *Energ Environ Sci*, 2015, 8: 1438–1442
- 5 Zhang M, Wang Y, Xu M, Ma W, Li R, Wang P. Design of high-efficiency organic dyes for titania solar cells based on the chromophoric core of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole. *Energ Environ Sci*, 2013, 6: 2944–2949

- 6 Yang J, Ganesan P, Teuscher J, Moehl T, Kim YJ, Yi C, Comte P, Pei K, Holcombe TW, Nazeeruddin MK, Hua J, Zakeeruddin SM, Tian H, Grätzel M. Influence of the donor size in D- π -A organic dyes for dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 5722–5730
- 7 Yao Z, Zhang M, Li R, Yang L, Qiao Y, Wang P. A metal-free *N*-annulated thienocyclopentaperylene dye: power conversion efficiency of 12% for dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1–6
- 8 Yao Z, Zhang M, Wu H, Yang L, Li R, Wang P. Donor/acceptor indenoperylene dye for highly efficient organic dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3799–3802
- 9 Yao Z, Yan C, Zhang M, Li R, Cai Y, Wang P. *N*-annulated perylene as a coplanar π -linker alternative to benzene as a low energy-gap, metal-free dye in sensitized solar cells. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 13513–13521
- 10 Xu M, Zhang M, Pastore M, Li R, De Angelis F, Wang P. Joint electrical, photophysical and computational studies on D-[small pi]-A dye sensitized solar cells: the impacts of dithiophene rigidification. *Chem Sci*, 2012, 3: 976–983
- 11 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09W. Revision A.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009
- 12 Sánchez-Portal D, Ordejón P, Artacho E, Soler JM. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int J Quantum Chem*, 1997, 65: 453–461
- 13 José MS, Emilio A, Julian DG, Alberto G, Javier J, Pablo O, Daniel SP. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 2745–2779
- 14 Ordejón P, Artacho E, Soler JM. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, 1996, 53: R10441–R10444
- 15 De Angelis F. Direct vs. indirect injection mechanisms in perylene dye-sensitized solar cells: a DFT/TDDFT investigation. *Chem Phys Lett*, 2010, 493: 323–327
- 16 Srinivas K, Yesudas K, Bhanuprakash K, Rao VJ, Giribabu L. A combined experimental and computational investigation of anthracene based sensitizers for DSSC: comparison of cyanoacrylic and malonic acid electron withdrawing groups binding onto the TiO₂ anatase (101) surface. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 20117–20126
- 17 Wang ZS, Hara K, Dan-oh Y, Kasada C, Shinpo A, Suga S, Arakawa H, Sugihara H. Photophysical and (photo)electrochemical properties of a coumarin dye. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 3907–3914
- 18 Zhang JZ, Zhang J, Li HB, Wu Y, Xu HL, Zhang M, Geng Y, Su ZM. Modulation on charge recombination and light harvesting toward high-performance benzothiadiazole-based sensitizers in dye-sensitized solar cells: a theoretical investigation. *J Power Sources*, 2014, 267: 300–308
- 19 Le Bahers T, Adamo C, Ciofini I. A qualitative index of spatial extent in charge-transfer excitations. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 2498–2506
- 20 Garcia G, Adamo C, Ciofini I. Evaluating push-pull dye efficiency using TD-DFT and charge transfer indices. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 20210–20219
- 21 Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580–592
- 22 Persson P, Lundqvist MJ, Ernstorfer R, Goddard WA, Willig F. Quantum chemical calculations of the influence of anchor-cum-spacer groups on femtosecond electron transfer times in dye-sensitized semiconductor nanocrystals. *J Chem Theory Comput*, 2006, 2: 441–451
- 23 Ronca E, Pastore M, Belpassi L, Tarantelli F, De Angelis F. Influence of the dye molecular structure on the TiO₂ conduction band in dye-sensitized solar cells: disentangling charge transfer and electrostatic effects. *Energ Environ Sci*, 2013, 6: 183–193
- 24 Gerischer H. Über den Ablauf von redoxreaktionen an metallen und an halbleitern. *Z Phys Chem*, 1960, 26: 223–247
- 25 Gerischer H. Semiconductor electrode reactions. *Adv Electrochem Electrochem Eng*, 1961, 1: 139–232
- 26 Gerischer H, Michel-Beyerle ME, Rebentrost F, Tributsch H. Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochim Acta*, 1968, 13: 1509–1515
- 27 Clifford JN, Palomares E, Nazeeruddin MK, Grätzel M, Nelson J, Li X, Long NJ, Durrant JR. Molecular control of recombination dynamics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films: free energy vs. distance dependence. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5225–5233

Theoretical design and characterization of high performance triphenylamine-based D- π -A sensitizer

Jianzhao Zhang, Dongmei Gu, Yun Geng, Zhongmin Su*

Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

*Corresponding author (email: zmsu@nenu.edu.cn)

Abstract: The geometries, electronic structures, absorption spectra, electron injections, conduction band energy shift and charge recombination process of six organic sensitizers used for dye sensitized solar cells were investigated in this work through density functional theory and time-dependent density functional theory calculations. The results demonstrated that all the molecules show comparable light harvesting ability as compared to TPA-T-CA except for TPA-P-BTBA. And the electron injection life of all dyes is on femtosecond (fs) scale, showing ultrafast electron injection rate. Moreover, as for the charge recombination process, TPA-T-CA is about 44 times larger than that of TPA-T-EBTBA and TPA-P-EBTBA, and 11 times larger than that of TPA-T-BTBA. Thus, we predict that TPA-P-EBTBA, TPA-T-EBTBA and TPA-T-BTBA could show larger J_{sc} , V_{oc} and therefore the overall efficiency, which could make them as the promising candidates of DSSC.

Keywords: dye sensitized solar cell, perylene, density functional theory, electron injection life, charge recombination