

吩噻嗪类染料敏化太阳能电池的研究进展

裴海睿¹ 何敬文¹ 李和平¹ 张淑华^{1,2} 谭海军^{1,2*}

(1.广西电磁化学功能物质重点实验室,桂林理工大学化学与生物工程学院,桂林 541006;

2.桂林理工大学广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心,桂林 541006)

摘 要 染料敏化太阳能电池(DSSCs)因生产成本低、制造工艺简单、环境友好等优点,受到了广泛关注。染料是染料敏化太阳能电池的核心,对能量转化效率(PCE)、光捕捉性能和电池稳定性有重要的影响。其中,纯有机染料因其具有较高的摩尔吸光系数、良好的结构可修饰性能,被广泛应用于 DSSCs 领域。吩噻嗪是一种强供电子单元,其非平面的蝴蝶型分子结构可有效抑制染料分子聚集,减少暗电流,从而提高器件的光电转换效率(IPCE),在 DSSCs 中有着广泛应用。从构效关系的角度出发,结合电子给体(D)、共轭桥连单元(π)和受体单元(A)的结构分类总结分析,对影响电性参数的原因进行了分析和探讨,并对未来的研究方向进行了展望。

关键词 染料敏化太阳能电池,有机染料,能量转换效率

Recent advance of phenoxazine-based dyes for dye-sensitized solar cells

Pei Hairui¹ He Jingwen¹ Li Heping¹ Zhang Shuhua^{1,2} Tan Haijun^{1,2}

(1.Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials,

College of Chemistry and Bioengineering,Guilin University of Technology,Guilin 541006;

2.Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi,Guilin 541006)

Abstract Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted extensive attention owing to their low-cost production, facile fabrication and environment friendly. The dye molecule is the core of DSSCs since its extensive influence on the power conversion efficiency (PCE), light-harvesting as well as device stability. Because of organic dyes had high molar absorption coefficient and good structure modifiable properties, they were widely used in the field of DSSCs. Phenoxazine had strong electron-donating properties, and its non-planar butterfly-type molecular structure can effectively inhibit molecular aggregation which was more likely to generate excited molecules, so it can improve the photovoltaic conversion efficiency (IPCE) and had a wide range of applications in dyes. Explained from electron-rich units(D), π -conjugated spacers(π) to electron-withdrawing units, analysed the influence of electrical parameters, and the development potential of organic dyes was outlined.

Key words dye-sensitized solar cells, organic dye, power conversion efficiency

随着科技的发展,化石燃料依然是主要的能量来源。但是,化石燃料的生成量远远小于使用量,正在逐渐走向枯竭。而且,化石燃料的使用也给环境带来了一系列问题。所以,寻找一种可再生的能源逐渐替代化石燃料势在必行^[1-3]。

太阳能是地球上能源的根本,它释放的能量是维系地球运转最主要的能源。在众多的可再生、环保能源中,太阳能一直被视为最有望替代化石燃料的一种^[4-7]。太阳能电池就是其中一种有效利用太

阳能的方式。1991 年,Grätzel 开发了一种染料敏化纳米晶薄膜电池^[8],又称 DSSCs,其能量转化效率(PCE)达到了 7.9%,而且在可见光区表现出了较好的稳定性,成为 DSSCs 发展过程的里程碑。完整的 DSSCs 包括 4 个组分:(1)沉积在透明导电基底上的纳米半导体二氧化物;(2)染料;(3)氧化还原电解质;(4)对电极^[9]。太阳光照射时,染料被激发到高能态,并将电子注入半导体导带,在对电极上富集,与此同时,氧化还原的电解质将染料还原成基

基金项目:国家自然科学基金(21663010);广西自然科学基金(2015GXNSFBA139029)

作者简介:裴海睿(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为染料敏化太阳能电池。

联系人:谭海军,主要研究方向为染料敏化太阳能电池。

态,电解质在对电极上还原,完成电池一个完整的循环^[10-11]。在 DSSCs 中,染料是最关键的组成部分,起到吸收太阳光光子、实现电荷分离、及保持电池稳定性的作用,对光电转换效率(IPCE)起着决定性的作用^[12-13]。

随着 DSSCs 的发展,染料主要分为金属配合物染料和纯有机染料。金属配合物染料效率较高,同时也存在着一系列的问题,例如:资源问题、低的摩尔吸光系数(ϵ)和高成本。由于纯有机染料生产成本低、 ϵ 高、环境友好等优点^[14-17],在 DSSCs 中具有广阔的应用前景^[18-20]。在纯有机染料中,氮杂蒽类吩噻嗪染料的研究表明,其具有独特的优点:(1)吩噻嗪的非平面蝴蝶构象可能阻碍染料聚集,抑制暗电流,有利于实现高的开路电压(V_{oc});(2)富电子氧和氮杂原子使吩噻嗪比其他胺类结构具有更强的供电能力,简而言之,吩噻嗪衍生物的优越结构和电子富集性质,保证了它们作为染料在 DSSCs 应用中的光明前景。同时,它的结构可修饰性,也是其在 DSSCs 中应用的一个重要原因。提高染料的性能可以从器件和染料的角度进行改进^[21-24],笔者专注于吩噻嗪基染料在 DSSCs 中的最新研究成果,总结分析了器件性能与染料分子结构之间的构效关系,希望能为 DSSCs 的研究提供参考。

1 吩噻嗪染料

吩噻嗪供电能力强;结构易于修饰,除 N 原子外,吩噻嗪 7,7' 号位化学反应活性最高,可从两个方向进行染料构筑和结构修饰。而且吩噻嗪类染料光谱响应范围广,这些优点有利于提高光敏染料的 IPCE。基于这些特点,对染料的结构进行修饰,构筑光电性能更好的染料,一直以来都是研究的热点^[25]。

1.1 D-A 型吩噻嗪染料

基于吩噻嗪染料,以富电子的吩噻嗪作为电子给体,氰基丙烯酸作为电子受体,构筑 D-A 型吩噻嗪染料。从 N-取代出发,引入柔性基团,是提高染料柔性和抑制暗电流重要的方法之一^[26-27]。

很多研究者引入 N-取代基对 D 单元进行修饰,如 Zhang 课题组^[28]引入了丁基和对甲氧基苯基,得到染料分子 1 和 2(染料分子结构见文献,下同)。在 AM1.5 下测试,PCE 分别为 4.97% 和 5.09%。染料分子 2 与染料分子 1 相比有更大的 N-取代基,而且染料分子 2 的 N-取代基为刚性基团,导致短路电流密度(J_{sc})显著降低。Lqbal 课题

组^[29]引入己基,作为 N-取代基报道了染料分子 3,PCE 为 3.61%。Sun 课题组^[30]引入辛基和对己氧基苯基的作为 N-取代基,合成了染料分子 4 和 5,PCE 分别为 6.7% 和 6.07%,然而引入的对己氧基苯基刚性取代基的染料分子,其 J_{sc} 和 PCE 显著减小。

Chandrasekharam 课题组^[31]引入相同的 N-取代基,在 7 号位引入不同的取代基,报道研究发现,染料分子 6 和 7 的 PCE 都为 6%。引入两个噻吩基团的染料分子 7 相对于染料分子 6,其 J_{sc} 显著提升,虽然拥有更大的共轭体系,但是染料分子的 PCE 并没有差异。

1.2 D- π -A 型吩噻嗪染料

在 D-A 型染料上引入 π 共轭结构,共轭结构上 π 电子的离域,有利于染料分子接受光子由基态跃迁至激发态,更有利于分子内电荷的传输^[32-37]。

很多研究者从不同的单元进行了研究,如:Kim 课题组^[38]从研究 π 单元的角度出发,以吩噻嗪为电子给体,不同的富电子单元如呋喃(染料分子 8)、噻吩(染料分子 9)等作为 π 单元,氰基丙烯酸作为电子受体,研究发现引入这些富电子基团,都有利于提高染料的 J_{sc} 和 V_{oc} ,更有助于提高 PCE。引入呋喃基团的染料分子 8,其 PCE 为 5.26%;引入噻吩基团的染料分子 9,其 PCE 为 4.91%。引入呋喃比噻吩基团的染料拥有更好的光电性能。Pan 课题组^[39]从研究 D 单元的角度出发,合成了染料分子 10 和 11,它们的 PCE 分别为 2.4% 和 6.6%,对比发现 D 单元在 7 号位比 N 上拥有更优异的光电性能。Sun 课题组^[29]合成了染料分子 12,与染料分子 3 相比,增加了共轭的呋喃结构,PCE 达到了 6.03%, J_{sc} 明显提升, V_{oc} 和 PCE 显著降低。

其他共轭结构也有类似报道,Fang 课题组^[40]合成了染料分子 13,其 PCE 仅为 2.01%,Soni 课题组^[41]合成了染料分子 14 和 15,染料分子 15 与 14 相比增加了一个苯环,PCE 分别为 5.3% 和 5.7%,PCE 和 J_{sc} 显著增加;Sun 课题组^[42-43]报道的一系列染料,如:染料分子 16 以噻吩和杂环作为共轭单元,杂环的双氰基基团作为 A 单元,PCE 为 3.58%,整体呈现出较低的光电性能;染料分子 17、18 和 19,连接不同的共轭单元,PCE 随着共轭单元的增大呈现明显递增的趋势,其中噻吩作为共轭结构的染料分子 18 拥有更高的 J_{sc} 和 V_{oc} ,染料分子 19 拥有最高的 PCE 为 5.1%。Song 课题组^[44]报道的染料分子 20 拥有庞大的共轭结构,然而 PCE

仅为 3.61%。

1.3 D-D- π -A 型吩噻嗪染料

在 D- π -A 型染料取代一个 D 单元,形成 D-D- π -A 型染料,是目前最为常见的提高 PCE 和 ϵ 的方法^[45-49]。Kim 课题组^[38]在染料分子 1 的基础上,在 7 号位引入对甲氧基苯基合成了染料分子 21, AM1.5 下 PCE 为 4.87%,相比之下,电性参数略有降低。Pan 课题组^[39]在 7 号位引入了不同的 D 单元,分别以吩噻嗪、吩噻嗪和三苯胺为取代基团,合成了染料分子 22、23 和 24, PCE 分别为 7.8%、7.1% 和 6.4%。它们的 PCE 总体逐渐降低,但是与染料分子 12 相比,性能都有不同程度的提升,其中吩噻嗪取代基团的染料性能最优。

Sun 课题组^[29]研究 N -取代基团的不同对染料性能的影响,报道了染料分子 25 和 26, 它们的 PCE 分别为 4.84% 和 7.17%, 染料分子 26 拥有更大的 N -取代基, V_{oc} 显著降低, J_{sc} 和 PCE 都有很大程度的提升。

1.4 A-D-A 型吩噻嗪染料

在 D-A 型染料引入一个锚定基团,形成 A-D-A 型的染料分子。Kim 课题组^[50]以氰基丙烯酸为锚定基团,研究不同 N -取代基团对染料分子光电性能的影响,合成了染料分子 27 和 28。染料分子 28 与 27 相比拥有更大的 N -取代基团,然而 PCE 分别为 5.02% 和 4.86%, 染料分子 28 的刚性 N -取代基与骨架二面角接近 90°, 根据光电性能来看 J_{sc} 和 PCE 显著降低; V_{oc} 显著提升; 与同组的染料分子 1 和 5 相比,增加了一个氰基丙烯酸的锚定基团,它们的电性参数除了 J_{sc} 外, V_{oc} 和 PCE 均呈降低趋势。Anandan 课题组^[51]也有着类似的报道,如:染料分子 29 的 PCE 为 1.78%。

1.5 A- π -D- π -A 型吩噻嗪基染料

N -取代的吩噻嗪作为 D 单元, 氰基基团或羧酸基团作为 A 单元, 噻吩和一些杂环作为 π 单元, 构成 A- π -D- π -A 型染料^[37,52]。

Sun 课题组^[53-55]报道了一系列染料分子, 研究 π 单元以及 N -取代基团的差异对染料光电性能的影响, 如:染料分子 31 比染料分子 30 拥有更大的共轭结构, PCE 分别为 12.8% 和 11.5%, J_{sc} 、 V_{oc} 和 PCE 都显著降低; 染料分子 32 与 33 相比拥有更大的 N -取代基团, PCE 分别为 5.6% 和 12.3%, J_{sc} 、 V_{oc} 及 PCE 具有大幅度的提升。

综上所述, 基于吩噻嗪基染料引入 N -取代基^[56-57], 增加额外的给体^[45-49], 延长共轭结构都是

提高染料分子光电性能的重要方法。 N -取代基分为柔性和刚性取代基, 柔性取代基能抑制染料分子和电解质的复合, 随着 N -取代基的增大, PCE 随之增大, 但是不宜过长, 过长会引起吸附在 TiO_2 表面的染料分子间的缠绕; 刚性取代基可能会拓宽染料的光谱, 促进染料分子对光谱带的反应区间, 同时由于空间位阻效应也会使染料的二面角增大, 对电子传输产生影响, 而且简单结构的染料 N -取代基太大, 也可能会减少吸附在 TiO_2 表面染料的数目。增加额外的电子给体, 一方面可能会拓宽染料分子对光谱的响应范围, 另一方面额外的电子给体可能会产生分子内的二面角, 而且二面角对染料内电子的传输有很大影响, 二面角越小对染料的电子传输影响越小, 染料分子的光电性能也会越好。延长共轭结构的长度会增加 π 电子的密度, 有利于染料分子接受光子由基态跃迁至激发态, 更有利于分子内电荷的传输, 光电性能总体上随着共轭结构的增大而增大, 但是共轭长度也不能过长, 庞大的共轭结构会使染料分子的稳定性下降, 其次也会增加染料与电解质的复合几率, 增生较大的暗电流。所以设计合理的染料分子结构是提高 DSSCs 最重要的方法之一。

2 结语与展望

吩噻嗪染料吸引了很多研究者的关注, 进行染料结构设计, 在能量转换上取得了很多卓越的成就。总结了现有基于吩噻嗪染料的研究进展, 对结构和性能进行了归纳和分析。目前, PCE 还是远低于传统的硅太阳能电池, 达不到市场化要求, 进一步提高 PCE、 ϵ 及染料的稳定性, 仍是目前所面临的难题。

结合现有研究成果, 展望未来 DSSCs 的发展, 还需要在以下方面进行研究:

- (1) 优化染料分子构型, 减小暗电流。
- (2) 在可见光范围内有很好吸收(高 ϵ), 能够充分利用太阳光。
- (3) 染料使用的循环次数应足够多, 保证器件的使用年限, 降低成本。

参考文献

- [1] Panwar N L, Kaushik S C, Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(3): 1513-1524.
- [2] Wang Q, Chen Y. Energy saving and emission reduction revolutionizing China's environmental protection[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(1): 535-539.

- [3] 沐俊应,徐娟,梁氏秋水,等.柔性染料敏化太阳能电池 TiO_2 薄膜的低温制备技术[J].化工新型材料,2007,35(3):31-33.
- [4] 竹怀君,黄光胜.染料敏化太阳能电池柔性对电极的研究进展[J].化工新型材料,2012,40(3):4-6.
- [5] 化信.染料敏化太阳能电池研究取得新进展[J].化工新型材料,2008,36(7):85.
- [6] 林松竹,柴文,张凌云,等.染料敏化太阳能电池对电极的研究进展[J].化工新型材料,2016,44(2):4-5.
- [7] 谢艳,韩亮,陈庆峰,等.染料敏化太阳能电池的非金属有机敏化剂[J].化工新型材料,2011,39(10):23-27.
- [8] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353(6346):737-740.
- [9] Grätzel M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells[J]. Accounts of Chemical Research, 2009, 42(11):1788-1798.
- [10] Martín-Pomares L, Martínez D, Polo J, et al. Analysis of the long-term solar potential for electricity generation in Qatar[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 73: 1231-1246.
- [11] 张敬爽,胡湛晗,王美丽,等.太阳能电池研究进展[J].化工新型材料,2016,44(11):1-4.
- [12] Wang X, Lin J Z A, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. Nano Letters, 2008, 8(1):323-327.
- [13] Lee K S, Lee Y, Lee J Y, et al. Flexible and platinum-free dye-sensitized solar cells with conducting-polymer-coated graphene counter electrodes[J]. Chemosuschem, 2012, 5(2):379-382.
- [14] 张来新,赵卫星.新型卟啉化合物的合成及应用[J].合成材料老化与应用,2015,44(3):109-111.
- [15] Min Z, Wang Y, Xu M, et al. Design of high-efficiency organic dyes for titania solar cells based on the chromophoric core of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(10):2944-2949.
- [16] Chauhan R, Auvinen S, Aditya A S, et al. Light harvesting properties of ferrocenyl based sensitizer with sulfur rich dithiocarbamates and xanthate as anchoring group[J]. Solar Energy, 2014, 108(108):560-569.
- [17] 袁欢欢,韩相恩,韩辉,等.染料敏化太阳能电池全光谱吸收最新研究进展[J].化工新型材料,2013,41(10):24-27.
- [18] Luo J S, Wan Z Q, Jia C Y. Recent advances in phenothiazine-based dyes for dye-sensitized solar cells[J]. Chinese Chemical Letters, 2016, 27(8):1304-1318.
- [19] Kim K H, Lee S M, Seo M H, et al. Syntheses of organic dyes based on phenothiazine as photosensitizers and effects of their-conjugated bridges on the photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells[J]. Macromolecular Research, 2012, 20(2):128-137.
- [20] 李孜,贾春阳,万中全.卟啉类光敏剂在染料敏化太阳能电池中的应用[J].化学进展,2011,23(5):1014-1021.
- [21] 李萍,徐交,陈胜利,等. SiO_2 Opal 光子晶体结构周期数对 TiO_2 染料敏化太阳能电池光电性能的影响[J].化工进展,2017,36(3):881-886.
- [22] 孙善富,孙明轩,方亚林,等.染料敏化太阳能电池非铂对电极研究进展[J].化工进展,2016,35(10):3236-3250.
- [23] 王明坤,程坤,崔米豆,等. ZnO 基复合材料在染料敏化太阳能电池中的研究[J].化工新型材料,2017,45(1):20-21.
- [24] 王桂强,段彦栋,张娟,等.染料敏化太阳能电池掺杂 TiO_2 纳晶光阳极[J].化学进展,2014,26(7):1255-1264.
- [25] Gong J, Sumathy K, Qiao Q, et al. Review on dye-sensitized solar cells(DSSCs): advanced techniques and research trends[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 68:234-246.
- [26] Cameron P J, Peter L M, Hore S. How important is the back reaction of electrons via the substrate in dye-sensitized nanocrystalline solar cells? [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(2):930-936.
- [27] Tian H, Yang X, Cong J, et al. Tuning of phenoxazine chromophores for efficient organic dye-sensitized solar cells [J]. Chemical Communications, 2009, 41(41):6288.
- [28] Li P, Cui Y, Song C, et al. A systematic study of phenoxazine-based organic sensitizers for solar cells[J]. Dyes & Pigments, 2017, 137:12-23.
- [29] Hong Y P, Iqbal Z, Yin X L, et al. Synthesis of double D-A branched organic dyes employing indole and phenoxazine as donors for efficient DSSCs[J]. Tetrahedron, 2014, 70(36):6296-6302.
- [30] Gerding H, Houtgraaf H. Phenoxazine dyes for dye-sensitized solar cells: relationship between molecular structure and electron lifetime[J]. Chemistry, 2011, 17(23):6415-6424.
- [31] Reddy M A, Vinayak B, Suresh T, et al. Highly conjugated electron rich thiophene antennas on phenothiazine and phenoxazine-based sensitizers for dye sensitized solar cells[J]. Synthetic Metals, 2014, 195(5):208-216.
- [32] Park K W, Ahn S, Baek M H, et al. Coplanar D- π -A organic sensitizers featuring a thienylethynyl spacer for efficient dye-sensitized solar cells[J]. Materials Express, 2017, 7(1):43-50.
- [33] Gatti T, Manfredi N, Boldrini C, et al. A D- π -A organic dye-reduced graphene oxide covalent dyad as a new concept photosensitizer for light harvesting applications[J]. Carbon, 2017, 115:746-753.
- [34] Smith A G, Shuford K L. Electronic effects on a D- π -A organic sensitizer upon heteroatom substitutions in the π -bridge[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2017, 332:580-585.
- [35] Liu X, Kong F, Guo F, et al. Influence of π -linker on triphenylamine-based hole transporting materials in perovskite solar cells[J]. Dyes & Pigments, 2017, 139:129-135.
- [36] Bagde S S, Park H, Han J G, et al. Development of novel naphtho[1,2-b;5,6-b']dithiophene and thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione based small molecules for bulk-heterojunction organic solar cells[J]. Dyes & Pigments, 2017, 137:117-125.
- [37] Lo C Y, Kumar D, Chou S H, et al. Highly twisted dianchoring D- π -A sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016.
- [38] Lee W, Choi J, Jin W N, et al. The effect of five-membered heterocyclic bridges and ethoxyphenyl substitution on the performance of phenoxazine-based dye-sensitized solar cells[J]. Dyes & Pigments, 2014, 104(1):185-193.
- [39] Tan H J, Pan C Y, Wang G, et al. Phenoxazine-based organic

- dyes with different chromophores for dye-sensitized solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(11): 2795-2801.
- [40] Jin J, Shan Y F, Yang F, et al. Organic photosensitizers with *N*-carboxymethyl pyridinium acceptor/anchoring group for dye-sensitized solar cells[J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(24): 2222-2227.
- [41] Soni S S, Vaghasiya J V, Sonigara K K, et al. Role of phenothiazine/phenoxazine donor in solid ionic conductors for efficient solid state dye sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(11): 5373-5382.
- [42] Cheng M, Yang X, Chen C, et al. Molecular engineering of small molecules donor materials based on phenoxazine core unit for solution-processed organic solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(27): 10465-10469.
- [43] Li J J, Yang X C, Cheng M, et al. Phenoxazine-based panchromatic organic sensitizers for dye-sensitized solar cells[J]. *Dyes & Pigments*, 2015, 116: 58-64.
- [44] Mao M, Li Q S, Zhang X L, et al. Effects of donors of bodipy dyes on the performance of dye-sensitized solar cells[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 141: 148-160.
- [45] Zhang M D, Xie H X, Ju X H, et al. D-D- π -A organic dyes containing 4,4'-di(2-thienyl) triphenylamine moiety for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(2): 634-641.
- [46] Zhang M D, Huang C Y, Song M X, et al. D-D- π -A organic dye containing rhodanine-3-acetic acid moiety for dye-sensitized solar cells[J]. *Mendeleev Communications*, 2016, 26(4): 288-290.
- [47] Yuan R, Liu Z T, Wan Y, et al. New D-D- π -A-type indol-triarylamine sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 26(4): 288-290.
- [48] Han F, Wang Y, Wan Z Q, et al. Enhanced photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells sensitized with D-D- π -A phenothiazine-based dyes[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 221: 95-102.
- [49] Yu X Q, Jiang H L, Wang Y, et al. A new D-D- π -A dye for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(5): 769-774.
- [50] Lee W, Yuk S B, Choi J, et al. The effects of the number of anchoring groups and *N*-substitution on the performance of phenoxazine dyes in dye-sensitized solar cells[J]. *Dyes & Pigments*, 2014, 102(3): 13-21.
- [51] Ramkumar S, Anandan S. Bridged bianchoring metal-free dyes based on phenoxazine and triphenyl amine as donors for dye-sensitized solar cell applications[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(44): 21535-21543.
- [52] Sekar Ramkumar, Subbaiah Manoharan, Sambandam Anandan. Synthesis of D-(π -A)₂, organic chromophores for dye-sensitized solar cells[J]. *Dyes & Pigments*, 2012, 94(3): 503-511.
- [53] Cheng M, Chen C, Yang X, et al. Novel Small molecular materials based on phenoxazine core unit for efficient bulk heterojunction organic solar cells and perovskite solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(5): 1808-1814.
- [54] Cheng M, Chen C, Xu B, et al. A novel phenoxazine-based hole transport material for efficient perovskite solar cell [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(6): 698-706.
- [55] Cheng M, Yang X C, Chen C, et al. Molecular engineering of small molecules donor materials based on phenoxazine core unit for solution-processed organic solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(27): 10465-10469.
- [56] Miguel G D, Marchena M, Cohen B, et al. Relating the photodynamics of squaraine-based dye-sensitized solar cells to the molecular structure of the sensitizers and to the presence of additives[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 116(42): 22157-22168.
- [57] Ullah H, Bibi S, Tahir A A, et al. Donor-acceptor polymer for the design of all-solid-State, dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 696: 914-922.

收稿日期: 2017-07-21

(上接第 46 页)

- [35] Yu X Y, Yao X Z, Luo T, et al. Facile synthesis of urchin-like NiCo₂O₄ hollow microspheres with enhanced electrochemical properties in energy and environmentally related applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3689-3695.
- [36] Pan B, Zhou Y, Su W, et al. Self-assembly synthesis of LaPO₄ hierarchical hollow spheres with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance[J]. *Nano Research*, 2017, 10(2): 534-545.
- [37] Chen X, Liu L, Peter Y Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. *Science*, 2011, 331(6018): 746-750.
- [38] Zheng J, Jiang Z Y, Kuang Q, et al. Shape-controlled fabrication of porous ZnO architectures and their photocatalytic properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(1): 115-121.
- [39] Agrawal M, Gupta S, Pich A, et al. A Facile Approach to Fabrication of ZnO-TiO₂ Hollow Spheres[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(21): 5343-5348.
- [40] Liu G, Li G, Qiu X, et al. Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1): 492-497.
- [41] Wei N, Cui H, Wang X, et al. Hierarchical assembly of In₂O₃ nanoparticles on ZnO hollow nanotubes using carbon fibers as templates; enhanced photocatalytic and gas-sensing properties [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 498: 263-270.
- [42] Yu X, Zhao Z, Zhang J, et al. One-step synthesis of ultrathin nanobelts-assembled urchin-like anatase TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalysis[J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19(1): 129-136.

收稿日期: 2018-05-04

修稿日期: 2018-07-17