

異なるリンカー部位を有するポルフィリン色素の合成と色素増感太陽電池への応用
(慶應大理工) 根岸 勇太、前田 千尋、吉岡 直樹

Synthesis of porphyrin dyes with a different linker and their application for DSSC

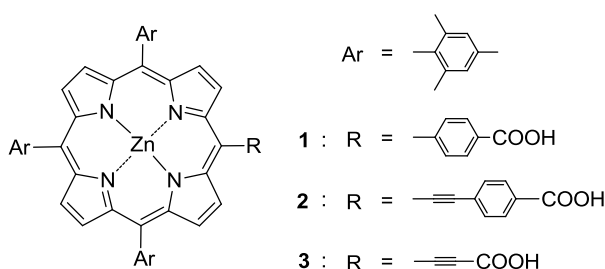
(Keio Univ.) Yuta Negishi, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

【緒言】

ポルフィリンは *meso* 位や β 位へ化学修飾を施すことで様々な分子設計が可能であり、近年有機電気デバイスへの応用が盛んに行われている。その中でも、色素増感太陽電池(DSSC)向けの色素材料として、ルテニウム錯体に代わるものとして期待がされている。当研究室では以前クロロフィル誘導体に化学修飾し、DSSCの色素としての評価を行った。^[1]今回は、ポルフィリンとカルボキシル基を結ぶリンカー部位の異なる化合物 **1-3**(Scheme 1)を合成し、その構造の違いから生じる電気化学特性を調べ、DSSCへ応用して光電変換効果を評価した。

【結果・考察】

UV-vis スペクトルから、B帯、Q帯とも **2, 3, 1**の順に吸収帯のピークが長波長側に現れ、ブロードしていることが確認された。蛍光のピーク波長においても同じような長波長シフトが観察された。これは、 π 共役系の伸長に起因する結果である。エチニル部位を介してフェニル基が付いている **2**の化合物では、フェニル環まで有効に共役系が伸長している。それに対して



Scheme 1. Structures of the porphyrins.

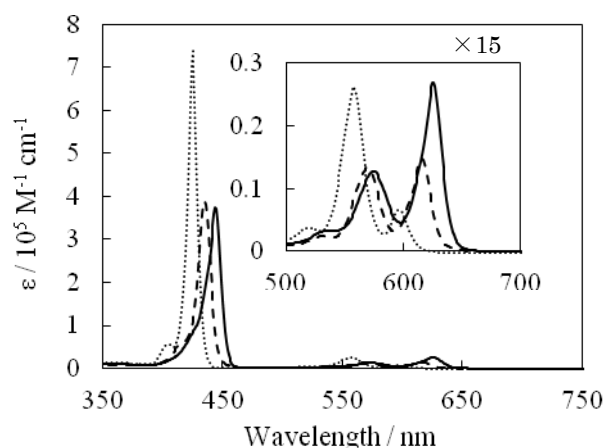


Fig. 1 UV-visible absorption spectra of **1** (dot), **2** (solid) and **3** (dash) in THF.

Table 1. Photophysical and electrochemical data.

	$\lambda_{\text{abs}}^a/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^b/\text{nm}$	$\Phi^c/\%$	E_{ox}^d/V	$E_{\text{red}}^d/\text{V}$	$\Delta E^d/\text{V}$
1	425, 557, 596	603, 653	2.4	1.03	-1.37	2.40
2	444, 574, 625	631	5.3	1.05	-1.15	2.20
3	435, 570, 615	622	3.6	1.16	-1.20	2.36

^a Wavelengths for Soret and Q band maxima in THF. ^b Wavelengths for emission maxima in THF by exciting at 425 nm. ^c Fluorescence quantum yields were determined with reference value of ZnTPP (0.033) in toluene. ^d Ground state redox potentials and energy gap (vs NHE).

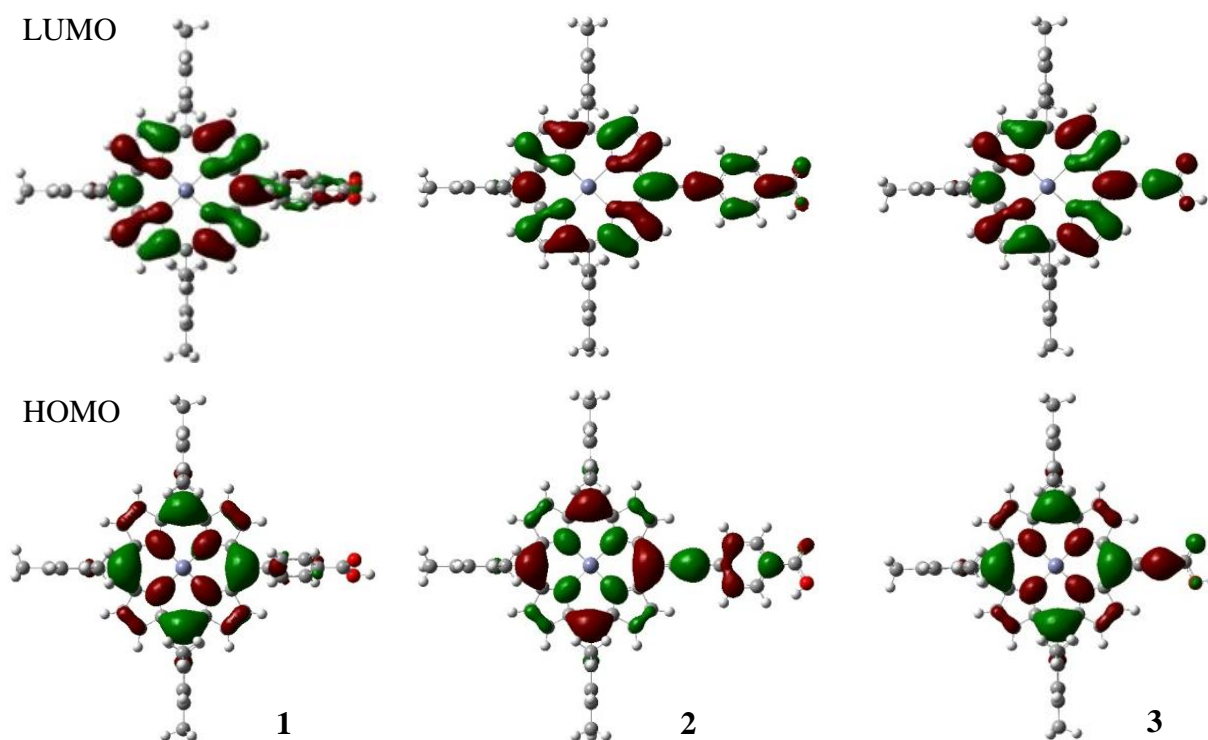


Fig. 2 LUMOs and HOMOs of the porphyrins calculated by DFT methods with B3LYP/6-31G(d).

1 ではフェニル平面がポルフィリン平面に対し大きな2面体角をなしているためと考察した。

電気化学測定によって、**1-3** の HOMO (E_{ox})、LUMO (E_{red}) を調べた (Table 1)。DSSC における負極の酸化チタンの電位は約 -0.5 V、メディエーターで用いるヨウ素は約 0.5 V であるので、**1-3** のエネルギー準位は DSSC 色素として適していることが示唆された。

エネルギー準位と HOMO、LUMO の広がりを DFT 計算から見積もり (Fig. 2)、カルボキシル基上の電荷密度の違いを調べた。

各ポルフィリンを色素とした DSSC を作製し、変換効率 (η) を測定したところ、**1**、**2** に比べ **3** は低い値を示した。**1-3** における η の違いの原因と化合物の電気化学特性との相関については、現在検討中である。

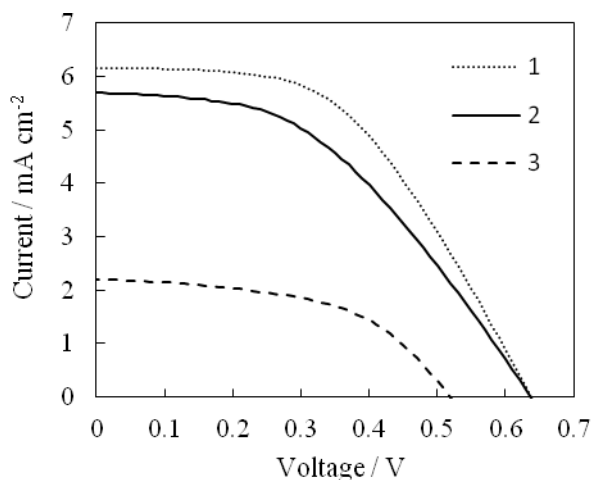


Fig. 3 Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs based on **1**, **2** and **3**.