

次世代色素増感太陽電池用非対称フタロシアニンの電子移動特性

日大生産工 (院) ○菅谷和弘

日大生産工 吉野悟 小森谷友絵 坂本恵一

1. 緒言

色素増感太陽電池に用いられる増感色素として、ルテニウム系色素が高い光電変換効率で報告されている¹⁾。しかしルテニウムが希少金属であり高価なことから、ルテニウムを用いない新たな増感色素の開発が進められている。また、現在近赤外領域に強い吸収を有する増感色素の報告が少ないことから、近赤外領域に強い吸収を有する増感色素の開発も求められている。色素増感太陽電池に用いられる増感色素は光や熱に安定であること、半導体に対する吸着性基を有することが求められている。

そこで機能性色素として知られているフタロシアニン(PC)が注目されている。PCは可視光領域に強い吸収帯を有し、ノン-ペリフェラル位に嵩高い置換基を導入することで吸収帯が長波長側にシフトすることが報告されており²⁾、新たな増感色素の候補となっている。

本研究では、ノン-ペリフェラル位に嵩高い置換基として*S*-アリール基を有し、酸化チタン半導体に対して親和性を有するために非対称のPCであるヘキサキス(チオフェニルメチル)PC(4)を合成し、その電子移動特性について検討した。

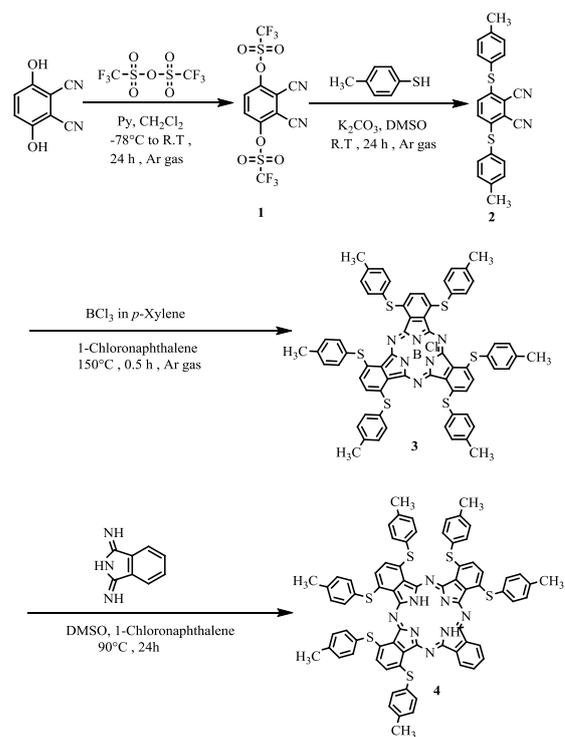
2. 実験

Scheme 1に4の合成経路を示した。

4は1,4-ジヒドロフタロニトリルからフタロニトリル-3,6-ジトリフラート(1)、3,6-ビス(チオフェニルメチル)フタロ

ニトリル(2)を中間体とし、前駆体であるヘキサキス(チオフェニルメチル)サブフタロシアニン(3)を経ることで合成した。4は3に1,3-ジイミノイソインドリン、DMSO-1-クロロナフタレン(2:1, v/v)を加え、90°Cで24時間還流することで合成した。

生成物は赤外吸収(IR)スペクトルおよびプロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)スペクトルを用いることで構造解析を行った。



Scheme 1

3. 結果および考察

目的化合物の4およびその前駆体3において、それぞれ3は濃青色、4は緑色の固体として得られた。化合物3および4のIRスペクトルおよび¹H-NMRスペク

Electron Transfer Property of Un-symmetric Phthalocyanines
for Next-generation Dye-sensitized Solar Cells

Kazuhiro SUGAYA, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA, Keiichi SAKAMOTO

トルを測定したところ、そのデータから目的化合物であることが確認された。

Fig. 1 に紫外-可視吸収 (UV-Vis) スペクトルを示した。

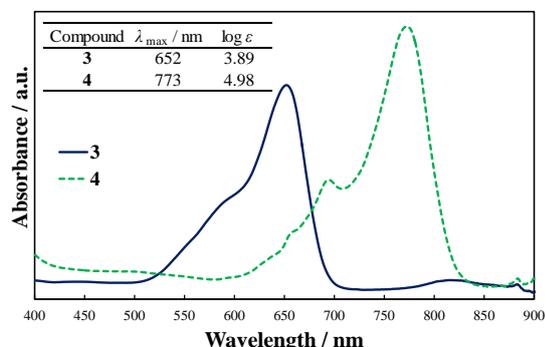


Fig. 1 Compare with UV-Vis spectra between compounds **3** and **4**

UV-Vis スペクトルにおいて、**3** は PC に特徴的な吸収である π - π^* 遷移に起因する Q 帯と呼ばれる極大吸収が 652 nm に確認された。この値は Q 帯を 565 nm に有する無置換のサブフタロシアニン (SubPC) と比べ、87 nm ほど長波長側へシフトしたことが確認された。SubPC は 14π 電子共役系から成り、ノン-ペリフェラル位にチオフェニルメチル基を導入することで 650 nm 付近に Q 帯を有する 18π 電子共役系から成る無置換の PC と同程度の波長まで Q 帯をシフトさせることが可能であることが確認された。

4 は Q 帯が 773 nm に確認された。ノン-ペリフェラル位の全てにチオフェニルメチル基を有するオクタキス (チオフェニルメチル) PC の Q 帯が 815 nm に確認されたことが報告されているが²⁾、**4** はチオフェニルメチル基が二つ少ないことから Q 帯がオクタキス (チオフェニルメチル) PC より短波長側に確認されたと考えられる。しかし、前駆体 **3** および無置換の PC に比べ 120 nm もの長波長側へのシフトが確認されたことから近赤外領域に吸収帯を有する増感色素として非常に有用であると考えられる。

Table 2 にサイクリックボルタモグラム (CV) の値を示した。

Table 2 Redox potentials of compounds **4** and Octakis(thiophenylmethyl)PC

Compound	Potential / V vs. Ag/AgCl			
	Reduction		Oxidation	
4	-1.25*	-0.86*	-0.46*	0.36*
Octakis(thiophenylmethyl)PC	-1.31	-1.05	0.31	0.58

Potentials of reversible wave are midpoint of anodic and cathodic peaks for each couple E1/2
*Irreversible peak

CV において、オクタキス (チオフェニルメチル) PC はチオフェニルメチル基を有するポルフィラジン環に起因する酸化還元電位があらわれていると考えられる。一般に PC の酸化還元電位は、それぞれ 1.0 V および -1.0 V 付近にあらわれることから、オクタキス (チオフェニルメチル) PC は PC に比べ容易に酸化されると考えられる。**4** はオクタキス (チオフェニルメチル) PC と同様の電位に酸化電位が確認されたが、-0.46 V に非可逆の還元電位が確認されたことから **4** はオクタキス (チオフェニルメチル) PC に比べ早い段階での還元が行われると考えられる。

今後の研究として、吸着性基を有する非対称 PC の合成を行うとともに、金属を配位した非対称 PC の合成を検討している。

参考文献

- 1) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2008; **130**: 10720-10728
- 2) K. Sakamoto, S. Yoshino, M. Takemoto and N. Furuya, *J. Porphyrines Phthalocyanines* 2013; **17**: 605-627