



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ลดนาโนชนิดสีย้อมไวแสง โดยมีพอร์ไพรีนชนิดใหม่เป็นสีย้อมไวแสง

โดย

รศ.ดร. วินิช พรหมอารักษ์ และคณะ

ตุลาคม 2555



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์สวิตช์นาโนชนิดสียอมไวแสง โดยมีพอร์ไฟรินชนิดใหม่เป็นสียอมไวแสง
(Development of Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells Based on Novel Porphyrin Compounds)

โครงการย่อยที่ 1

การสังเคราะห์สียอมไวแสงพอร์ไฟรินชนิดใหม่ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง
(Synthesis of Novel Porphyrin Compounds for Dye-Sensitized Solar Cells)

โครงการย่อยที่ 2

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสงบนสวิตช์นาโนสารกึ่งตัวนำ
(Dye-sensitized solar cells based on semiconductor nanowires)

คณะผู้วิจัย	สังกัด
1. รศ.ดร. วินิช พรหมอารักษ์	คณะวิทยาศาสตร์
2. ดร. ทินกร แก้วอินทร์	คณะวิทยาศาสตร์
3. ผศ.ดร. ทวีศักดิ์ สุดยอดสุข	คณะวิทยาศาสตร์
4. รศ.ดร. สายันต์ แสงสุวรรณ	คณะวิทยาศาสตร์
5. ผศ.ดร. อนุสรณ์ นิยมพันธ์	คณะวิทยาศาสตร์
6. ผศ.ดร. สุวัฒน์ ผาบัจันดา	คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงบประมาณ
ประจำปีงบประมาณ 2551-2552

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย ม.อบ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัยนี้ได้รับการอุดหนุนทุนวิจัยจาก กองทุนวิจัย งานส่งเสริมการวิจัยฯ สำนักงานอธิการบดี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ประจำปีงบประมาณ 2551-52

ขอขอบคุณนักศึกษาภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีที่ร่วมโครงการวิจัย
ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่เอื้อเฟื้อเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่อำนวยความสะดวกเรื่องอุปกรณ์และสารเคมี ตลอดจนสถานที่สำหรับทำวิจัย

คณะผู้ดำเนินงานวิจัย

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	iii
สารบัญ.....	iii
สารบัญตาราง.....	vi
สารบัญรูป.....	vii
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	x
1. บทนำ.....	1
1.1 บทนำ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 เซลล์อาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	3
1.5 ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์.....	5
2. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....	11
2.1 โมเลกุลสีย้อมไวแสง.....	11
2.2 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์และระบบอิเล็กทรอนิกส์.....	15
3 วิธีการทดลอง.....	21
3.1 การทดลองทั่วไป.....	21
3.2 การสังเคราะห์โมเลกุลเป้าหมาย.....	21
3.3 การเตรียมโลหะออกไซด์.....	41
3.4 การเตรียมอิเล็กทรอนิกส์.....	41
3.5 การสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	42
3.6 การศึกษาด้วยเทคนิคเคมีคำนวณทางควอนตัม.....	42
4. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	43
4.1 การสังเคราะห์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid.....	43
4.2 การสังเคราะห์ ethynylthiophenylporphyrin carboxylic acid.....	53
4.3 การสังเคราะห์ ethynylphenylporphyrin malonic acid.....	56
4.4 การศึกษาเคมีคำนวณเชิงควอนตัม.....	57
4.5 การเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	59
4.6 การพัฒนาระบบอิเล็กทรอนิกส์เพื่อเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	61

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.7 ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	62
5. สรุปผลการทดลอง.....	65
6. เอกสารอ้างอิง.....	66
ผลััพท์งานวิจัย.....	71

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	17
4.1	ค่าพารามิเตอร์ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงบนลวดนาโนสารกึ่งตัวนำ ZnO ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น $Zn(NO_3)_2$ ความเข้มข้นต่างๆ.....	62

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง แบบเซลล์แกรทเซลล์.....	3
1.2	กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง.....	4
1.3	สเปกตรัมความเข้มแสงอาทิตย์ ณ AM ต่างๆ (จาก http://redc.nrel.gov/)....	5
1.4	กราฟความสัมพันธ์ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า (<i>J-V</i> curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์.....	6
1.5	โครงสร้างของโมเลกุลสีย้อมไวแสงพอร์ไฟรินเป้าหมาย.....	7
1.6	โครงสร้างพอร์ไฟรินที่หมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง <i>meso</i> ที่เป็นอนุพันธ์ benzene ชนิดต่างๆ.....	7
1.7	การยึดเกาะของโมเลกุลพอร์ไฟรินเป้าหมายบนอนุภาคของโลหะออกไซด์.....	9
1.8	โครงสร้างพอร์ไฟรินที่ปราศจากโลหะและมีโลหะ Zn หรือ Ni เกาะแกนกลางของวงพอร์ไฟริน.....	9
1.9	เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงจากสีย้อมพอร์ไฟรินเป้าหมายบนลวดนาโน....	10
4.1	การสังเคราะห์ <i>p</i> -iodobenzaldehyde.....	43
4.2	การสังเคราะห์อนุพันธ์ 1,3-di- <i>tert</i> -butyl-5-methylbenzene และ 1-(bromomethyl)-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzene.....	44
4.3	กลไกการเกิดปฏิกิริยา Friedel Craft alkylation ของ 1,3-di- <i>tert</i> -butyl-5-methylbenzene.....	45
4.4	การสังเคราะห์ 3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzaldehyde.....	45
4.5	กลไกการเกิดปฏิกิริยา Sommelet oxidation	46
4.6	การสังเคราะห์อนุพันธ์ iodophenylporphyrin	47
4.7	กลไกการเกิดปฏิกิริยา ring closer condensation	48
4.8	การสังเคราะห์ methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate.....	48
4.9	กลไกการเกิดปฏิกิริยา Sonogashira coupling	49
4.10	การสังเคราะห์ methyl 4-ethylbenzoate	49
4.11	การสังเคราะห์ [5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,15, 20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butyl phenyl)porphyrinato]zinc(II) (43)	50
4.12	การสังเคราะห์ [5,15-bis(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,20-di(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (44)	50
4.13	การสังเคราะห์ [5,10,15-tri(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl) ethynyl)phenyl)-20-(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (45)	51
4.14	แนวทางการสังเคราะห์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid	51

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.15	การสังเคราะห์ [5-(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-10,15,20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl) porphyrinato]zinc(II) (2A)	52
4.16	การสังเคราะห์ [5,15-bis(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-10,20-di(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (2B)	52
4.17	การสังเคราะห์ [5,10,15-tri(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-20-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl phenyl)porphyrinato]zinc(II) (2C)	53
4.18	การสังเคราะห์ methyl 4-(2-(5-formylthiophen-2-yl)ethynyl)benzoate.	53
4.19	การสังเคราะห์ 10,15,20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-(5-(2-(4-(methoxy carbonyl)phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II).....	54
4.20	การสังเคราะห์ 10,15,20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-(5-(2-(4-carboxyphenyl) ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (2D)	54
4.21	การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-(5-(5-iodothiophen-2-yl) thiophen-2-yl)porphyrinato] zinc(II).....	55
4.22	การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-(methoxy carbonyl)phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II).....	55
4.23	การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-carboxy phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (2E)	56
4.24	การสังเคราะห์ dimethyl 2-(4-ethynylbenzylidene)malonate	56
4.25	การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ [10,15,20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxycarbonyl)viny)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II).....	57
4.26	ปฏิกิริยา hydrolysis ของ [10,15,20-tri(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxycarbonyl)viny)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II).....	57
4.27	รูปร่างโมเลกุลด้านบน ด้านข้าง และการกระจายตัวของออร์บิทัลใน HOMO และ LUMO ของ [5, 10, 15, triphenyl-20-(2-(4-carboxy phenyl) ethynyl) porphyrin Zinc (II)] ตามลำดับ.....	58
4.28	โครงสร้างจุลภาคของแท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้ว เตรียมโดยเทคนิค ACG....	59
4.29	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้ว เตรียมโดยเทคนิค ACG.....	59

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.30	สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมที่เหลือจากการถูกดูดซับ ณ เวลาต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 0.75×10^{-5} M..... 60
4.31	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับต่อพื้นที่ของแท่งนาโน ZnO บน กระจกแก้วและเวลา ณ ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ..... 60
4.32	DSC-thermograms ของ (a) พอลิเอทรีนไกลคอลที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ต่างๆ (b) ไฮบริดเจลพอลิเมอร์ที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่แตกต่างกัน..... 61
4.33	สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ PAA and PAA-PEG ที่น้ำหนักโมเลกุลต่าง ที่ไม่ผ่านการแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์..... 61
4.34	กราฟความสัมพันธ์ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงบนลวดนาโนสาร กิ่งตัวนำ ZnO ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น $Zn(NO_3)_2$ ความเข้มข้นต่างๆ..... 62
4.35	กราฟ Cyclic voltammogram ของโมเลกุลสีย้อมไวแสง..... 63
4.36	สเปกตรากการดูดกลืนแสงของโมเลกุลสีย้อมไวแสง..... 63
4.37	ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO โมเลกุลสีย้อมไวแสง..... 64
4.38	กราฟความสัมพันธ์ J-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้โมเลกุลพอร์ ไพรินเป็นสีย้อมไวแสง และกราฟ IPCE ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ ใช้โมเลกุลพอร์ไพริน 2D เป็นสีย้อมไวแสง..... 64

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

Å	Angstrom
ACG	Aqueous chemical growth
°C	Degree Celcius
cm	Centimeters
DSSCs	Dye-sensitized solar cells
eV	Electron volt
FTO	Fluorine-doped tin oxide
GBL	γ -butyrolactone
h	hours
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
IPCE	Incident photon to current efficiency
ITO	Indium-doped tin oxide
JCPDS	Joint committee on powder diffraction spectroscopy
M	Molar concentration
μm	Micrometers
mol	Mole
mmol	Milimole
nm	Nanometers
NMP	N-methylpyrrolidone
PCE	Photovoltaic conversion efficiency
SEM	Scanning electron microscopy
XRD	X-ray diffraction spectroscopy

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ดวงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานที่สะอาด ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญในอนาคต เนื่องจากสามารถนำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง โดยใช้เซลล์แสงอาทิตย์ ในปัจจุบันการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ในเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่เป็นชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำอินทรีียม ซึ่งมีประสิทธิภาพเฉลี่ยอยู่ที่ 15% แต่กระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของชนิดนี้ต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูง และต้องการสารกึ่งตัวนำที่มีความบริสุทธิ์มาก จึงทำให้อุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีราคาแพงเกินไปที่จะนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในบ้านเรือนทั่วไป ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสารอินทรีียม เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye sensitized solar cell, DSSC) ขึ้นมา และกำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในเชิงวิชาการและในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็น แต่มีกระบวนการผลิตที่ง่าย และมีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่ามาก เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีองค์ประกอบที่สำคัญคือ ขั้วไฟฟ้า สีย้อมไวแสง อิเล็กโทรไลต์ และชั้นอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ หลักการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงจะคล้ายกับกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช โดยโมเลกุลสีย้อมไวแสงที่เกาะอยู่บนอนุภาคของโลหะออกไซด์ทำหน้าที่ดูดกลืนแสง แล้วอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลสีย้อมถูกกระตุ้นและส่งไปยังโลหะออกไซด์ จากนั้นจะถูกส่งผ่านไปขั้วไฟฟ้าไปเร่งแสงแอนโดและออกสู่วงจรโหลดภายนอก โมเลกุลสีย้อมที่อยู่สถานะกระตุ้นจะถูกรีดิวซ์กลับมาที่สถานะพื้นโดยการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากอิเล็กโทรไลต์ และอิเล็กโทรไลต์จะถูกชดเชยอิเล็กตรอนกลับคืนจากขั้วไฟฟ้าแคโทด ประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าของอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลายประการ เช่น *โมเลกุลสีย้อมไวแสง*: ทำหน้าที่ดูดกลืนพลังงานแสงอาทิตย์และให้กระแส อิเล็กตรอนกับอนุภาคโลหะออกไซด์ ดังนั้นจะต้องมีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงกว้างในช่วงวิสิเบิลจนถึงช่วงใกล้อินฟราเรด เพื่อให้ดูดกลืนพลังงาน มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูง มีสมบัติของสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นที่เหมาะสม มีเสถียรภาพสูงในภาวะถูกออกซิไดส์ได้ดี และสามารถยึดเกาะผิวสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ได้ดี *โลหะออกไซด์*: ทำหน้าที่รับกระแสอิเล็กตรอนและเป็นพื้นผิวสำหรับการเกาะยึดของโมเลกุลสีย้อม ดังนั้นโลหะออกไซด์ต้องมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง (มากกว่า 3 eV) และมีพื้นที่ผิวมาก และ *อิเล็กโทรไลต์*: ทำหน้าที่ชดเชยอิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลสีย้อม หรือรับประจุบวกจากขั้วไฟฟ้าแคโทด ดังนั้นต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ไม่ดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงแสงวิสิเบิล และมีอายุการใช้งานยาวนาน เป็นต้น

ดังนั้นแผนงานวิจัยนี้จึงทำการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เพื่อให้ได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าเทียบเท่าหรือสูงกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำอินทรีียม ซึ่งจะนำไปสู่การผลิตในเชิงอุตสาหกรรมได้ โดยมุ่งเน้นการพัฒนาส่วนประกอบสำคัญของเซลล์ ได้แก่ การพัฒนาโมเลกุลสีย้อมไวแสงที่เป็นสารพอร์ไฟรินชนิดใหม่ การพัฒนาสัณฐานของโลหะออกไซด์ และการพัฒนาระบบอิเล็กโทรไลต์ ทั้งในการทดลองและการศึกษาค้นคว้าด้วยเทคนิคเคมีคำนวณ

1.2. วัตถุประสงค์

1. พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงโดยใช้สีย้อมไวแสงพอร์ไพรีนชนิดใหม่ ให้มีประสิทธิภาพเทียบเท่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำ เพื่อพัฒนาไปสู่การผลิตในเชิงการค้า
2. สร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ได้แก่ องค์ความรู้ในการสังเคราะห์โมเลกุลพอร์ไพรีนสีย้อมชนิดใหม่ องค์ความรู้ในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ที่มีสัณฐานต่างๆ องค์ความรู้ในการพัฒนาอิเล็กทรอนิกส์แบบพอลิเมอร์เจล และตัวส่งผ่านประจุบวกแบบฟิล์มบางของสารอินทรีย์ องค์ความรู้ในการใช้เทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัมเพื่อใช้อธิบายเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงได้อย่างถูกต้อง และสอดคล้องกับผลจากการทดลอง
3. สร้างความเข้มแข็งของประเทศในด้านเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง และเพิ่มผลงานตีพิมพ์ทางวิชาการในวารสารนานาชาติ
4. สร้างความเข้มแข็งของทีมนักวิจัยไทย โดยเฉพาะอย่างยิ่งทีมนักวิจัยในระดับภูมิภาคให้ทัดเทียมกับระดับนานาชาติ และสร้างความร่วมมือระหว่างนักวิจัยในมหาวิทยาลัยระดับภูมิภาคกับนักวิจัยของสถาบันวิจัยหรือนักวิจัยในต่างประเทศ
5. สร้างบุคลากรในระดับปริญญาโท-เอกที่มีคุณภาพทั้งในเชิงวิชาการและวิจัย โดยเฉพาะในด้านอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเพื่อเป็นนักวิจัยหรืออาจารย์ในมหาวิทยาลัย โดยเฉพาะมหาวิทยาลัยราชภัฏหรือหน่วยงานเอกชน

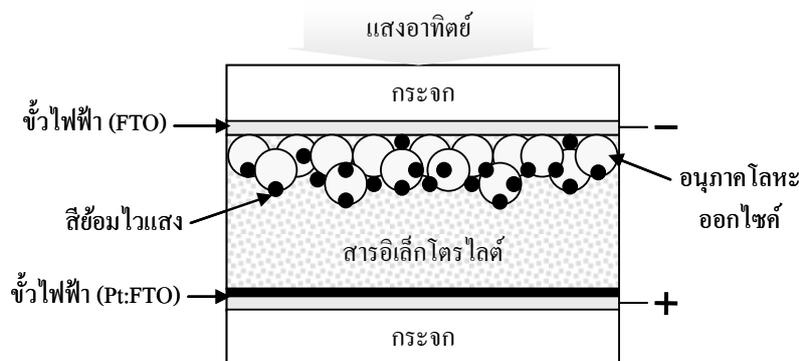
1.3. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

หากชุดโครงการวิจัยนี้ดำเนินการสำเร็จตามวัตถุประสงค์ จะเกิดประโยชน์ดังต่อไปนี้

1. พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เพื่อให้มีประสิทธิภาพเพิ่มสูงขึ้นเทียบเท่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ โดยใช้โมเลกุลสารอินทรีย์ชนิดใหม่เป็นสีย้อมไวแสง เพื่อนำไปสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์
2. ได้องค์ความรู้ใหม่ในการสังเคราะห์โมเลกุลพอร์ไพรีนสีย้อมชนิดใหม่ ได้องค์ความรู้ใหม่ในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ที่มีสัณฐานต่างๆ ได้องค์ความรู้ใหม่ในการพัฒนาอิเล็กทรอนิกส์แบบพอลิเมอร์เจลและตัวส่งผ่านประจุบวกฟิล์มบางของสารอินทรีย์ ได้องค์ความรู้ใหม่ในการพัฒนาเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัมเพื่อใช้อธิบายอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงได้อย่างถูกต้อง และสอดคล้องกับผลจากการทดลอง
3. เพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขันของประเทศในด้านเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง และผลงานตีพิมพ์ทางวิชาการในวารสารนานาชาติ
4. เพิ่มขีดความสามารถและความเข้มแข็งของทีมนักวิจัยไทย โดยเฉพาะอย่างยิ่งทีมนักวิจัยในระดับภูมิภาคให้ทัดเทียมกับระดับนานาชาติ และสร้างความร่วมมือระหว่างนักวิจัยในมหาวิทยาลัยระดับภูมิภาคกับนักวิจัยของสถาบันวิจัยหรือนักวิจัยที่ต่างประเทศ
5. ขยายขอบเขตในการศึกษาและพัฒนาในด้านอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ให้กับบุคคลที่สนใจ โดยในขั้นต้นผ่านนักศึกษาปริญญาโท-เอกที่ร่วมโครงการวิจัย และสร้างบุคลากรในระดับปริญญาโท-เอกที่มีคุณภาพเพื่อเป็นนักวิจัยหรืออาจารย์ในมหาวิทยาลัย โดยเฉพาะมหาวิทยาลัยราชภัฏและหน่วยงานเอกชน
6. เป็นแรงผลักดันและส่งเสริมการเรียนการสอนและวิจัยในระดับปริญญาโท-เอกในระดับภูมิภาค โดยเฉพาะในมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

1.4. เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (รูปที่ 1.1) ได้พัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงถึง 10% ครั้งแรกโดย O' Regan และคณะ¹ อาจเรียกเซลล์แสงอาทิตย์ลักษณะแบบนี้ว่า “เซลล์แกรทเซล (Grätzel Cells)” สำหรับประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีการรายงานขณะนี้อยู่ที่ประมาณ 11% ขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นมีประสิทธิภาพรวมเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 15%



รูปที่ 1.1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง แบบเซลล์แกรทเซล

เซลล์แกรทเซล ประกอบด้วย

1. โฟโตอิเล็กโตรดหรือเวิร์กิงอิเล็กโตรด (Photoelectrode or working electrode) มีชั้นไฟฟ้าโปร่งแสงที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ และโมเลกุลสีย้อมไวแสงยึดเกาะบนผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์อีกชั้นหนึ่ง

สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ต้องมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง (> 3 eV) มีลักษณะเป็นรูพรุน หรือมีพื้นที่ผิวมาก เพื่อสามารถดูดซับโมเลกุลสีย้อมไวแสงได้ดี สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่นิยมใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

โมเลกุลสีย้อมไวแสง (Dye-sensitizer) ทำหน้าที่ดูดกลืนแสงอาทิตย์แล้วถ่ายอิเล็กตรอนไปให้กับอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ ดังนั้นเพื่อให้เซลล์อาทิตย์มีประสิทธิภาพสูง โมเลกุลสีย้อมไวแสงต้องสามารถดูดกลืนแสงอาทิตย์ได้ตลอดความยาวคลื่นแสงวิสิเบิล จนถึงช่วงใกล้อินฟราเรด มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูง และต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลในสถานะกระตุ้น $E^0(S^*/S^+)$ เป็นลบมากกว่าค่าขอบเขตล่างของแถบการนำของโลหะออกไซด์ เพื่อให้เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังสารกึ่งตัวนำได้ดี และต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลในสถานะพื้น $E^0(S/S^+)$ เป็นบวกมาก เพื่อที่จะสามารถรับคืนอิเล็กตรอนจากอิเล็กโตรไลต์ได้ ต้องมีเสถียรภาพสูงสามารถยึดเกาะบนผิวโลหะออกไซด์ได้ดี นอกจากนั้นควรจะมีราคาถูก และสังเคราะห์ได้ง่าย

2. อิเล็กโตรไลต์ (Electrolyte) หรือตัวส่งผ่านประจุบวก (Hole conductor) ทำหน้าที่ชดเชยอิเล็กตรอนให้แก่โมเลกุลสีย้อมไวแสง สมบัติที่ดีของอิเล็กโตรไลต์ คือ ต้องไม่ดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิสิเบิล มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารละลาย เจลหรือของแข็ง สำหรับระบบอิเล็กโตรไลต์ที่นิยมใช้ คือ ระบบสารละลายไอโอดีน/ไตรไอโอดีน (I^-/I_3^-) โดย I^- มีความสามารถในการให้อิเล็กตรอนแก่โมเลกุลสีย้อมไวแสง ที่อยู่ในรูปของตัวออกซิไดซ์ที่สถานะพื้นได้ดี และในขณะเดียวกัน I_3^- สามารถรับอิเล็กตรอนจากแคโทดอิเล็กโตรดได้ดีเช่นกัน

3. เคา์นเตอร์อิเล็กโทรด (Counter electrode, CE) ทำหน้าที่ถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอกกลับคืนสู่อิเล็กโทรไลต์ ต้องมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี มีพื้นที่ผิวมาก และมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (over voltage) สำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ต่ำ ตัวอย่างเคา์นเตอร์อิเล็กโทรดที่นิยมใช้ คือ โลหะแพลตินัม (Pt) และคาร์บอน (C)

กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแสดงดังรูปที่ 1.2 เมื่อแสงอาทิตย์มาตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์ (1) โมเลกุลสีย้อมไวแสงในสถานะพื้น (S) ที่เกาะยึดที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) จะดูดกลืนแสง แล้วมีพลังงานขึ้นไปอยู่ในสถานะเร้า (S*) จากนั้น (2) โมเลกุลสีย้อมไวแสงในสถานะเร้า (S*) จะส่งผ่านอิเล็กตรอนไปสู่แถบการนำของ TiO₂ จากนั้น (3) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านจาก TiO₂ ไปยังขั้วแอโนด แล้วออกสู่วงจรภายนอกต่อไป สำหรับที่ขั้วแคโทดหรือเคา์นเตอร์อิเล็กโทรด (4) ไทไรไอโอดด์ (I₃⁻) จะถูกรีดิวซ์ไปเป็นไอโอดด์ (I⁻) และ (5) โมเลกุลสีย้อมไวแสงที่สูญเสียอิเล็กตรอน (S⁺) จะถูกออกซิไดซ์โดยไอโอดด์กลับไปเป็นโมเลกุลสีย้อมไวแสงสถานะพื้น ค่าแรงดันไฟฟ้าวงจเปิดสูงสุดตามทฤษฎี (theoretical open circuit voltage) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงคำนวณได้จากผลต่างระหว่างระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi energy, E_F) ของโลหะออกไซด์กับศักย์ไฟฟารีดักชันของอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแสดงดังสมการ (1) ถึง (5)

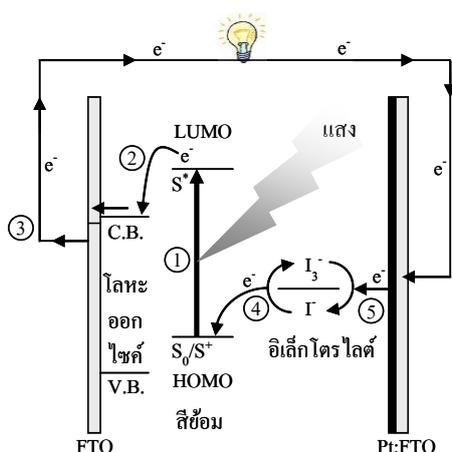
ขั้วแอโนด



ขั้วแคโทด



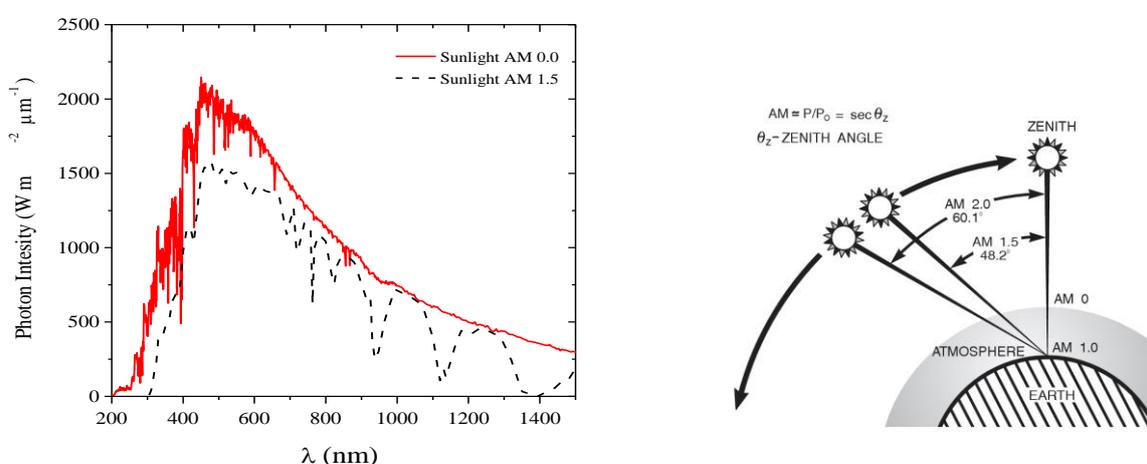
ปฏิกิริยารวม



รูปที่ 1.2 กลไกการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

1.5 ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์

ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ถูกกำหนดโดยความเหมาะสมของลักษณะของสเปกตรัมแสงอาทิตย์ และสมบัติขององค์ประกอบของตัวเซลล์แสงอาทิตย์เอง สำหรับสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ที่วัดได้บนพื้นโลกเปลี่ยนแปลงได้ตามเงื่อนไขต่างๆ เช่น ตำแหน่งบนพื้นโลก เวลา สภาพภูมิอากาศ และสภาพแวดล้อมอื่นๆ และเนื่องจากโลกมีชั้นบรรยากาศห่อหุ้ม ดังนั้นแสงอาทิตย์บางส่วนจึงถูกดูดกลืนไว้ก่อนที่จะเดินทางมาถึงผิวโลก โดยความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบถึงผิวโลก ณ ตำแหน่งต่างๆ สามารถอธิบายได้ในรูป Air mass (AM) โดยค่า $AM = \sec \theta_z$ เมื่อ θ_z คือ มุมระหว่างแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบกับพื้นผิวโลก เช่น ในเวลา 12.00 นาฬิกา ดวงอาทิตย์อยู่ตรงศีรษะพอดี หรือมีค่า $\theta_z = 90^\circ$ ดังนั้นแสงอาทิตย์ที่ตกกระทบผิวโลก จะมี AM เท่ากับ 1.0 เป็นต้น สเปกตรัมของแสงอาทิตย์ ที่ AM 0 (แสงอาทิตย์ในอวกาศ) และ AM 1.5 แสดงดังรูปที่ 1.3 สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์จะศึกษาภายใต้สภาวะมาตรฐาน (Standard Testing Condition, STC) ที่ AM 1.5 ความเข้มแสงเท่ากับ 100 mW/cm^2



รูปที่ 1.3 สเปกตรัมความเข้มแสงอาทิตย์ ณ AM ต่างๆ (จาก <http://rredc.nrel.gov/>)

เนื่องจากความเข้มของแสงอาทิตย์ที่ผิวโลกจะไม่เท่ากันตลอดทุกความยาวคลื่นแสง ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ จึงขึ้นกับความยาวคลื่นแสงด้วย ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident Photon to Current Conversion Efficiency, *IPCE*) หรือบางครั้งเรียกว่า ประสิทธิภาพควอนตัมภายนอก สามารถคำนวณได้จาก

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 \times J_{sc} (\text{A/cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \times I_{inc} (\text{W/cm}^2)} \quad (6)$$

เมื่อ J_{sc} คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่โฟโตอิเล็กโทรด (short circuit current density) λ คือ ความยาวคลื่นของแสงที่ตกกระทบ I_{inc} คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่โฟโตอิเล็กโทรด ที่สภาวะมาตรฐาน

ถ้าพื้นที่ของแสงความเข้ม P ที่ตกกระทบเซลล์แสงอาทิตย์เท่ากับพื้นที่ของโฟโตอิเล็กโทรด จะได้

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 \times J_{sc} (\text{A})}{\lambda(\text{nm}) \times P(\text{W})} \quad (7)$$

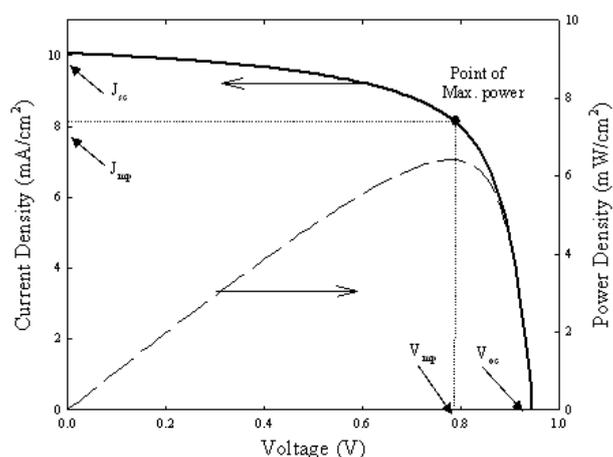
สำหรับประสิทธิภาพรวมของเซลล์แสงอาทิตย์ (η_{global}) คำนวณได้จาก

$$\eta_{global} = \frac{J_{ph} \times V_{oc} \times ff}{I_{inc}} \quad (8)$$

เมื่อ J_{ph} คือ ความหนาแน่นกระแสโฟโตอินทิกรัลต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่โฟโตอิเล็กโทรด (Integral photocurrent density), V_{oc} คือ แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด ff คือ ค่าฟิลล์แฟคเตอร์ (Fill factor) คำนวณจาก

$$ff = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (9)$$

P_{max} คือ ค่ากำลังสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ คำนวณจากพื้นที่ใต้เส้นกราฟความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า (J - V curve) ดังรูปที่ 1.4



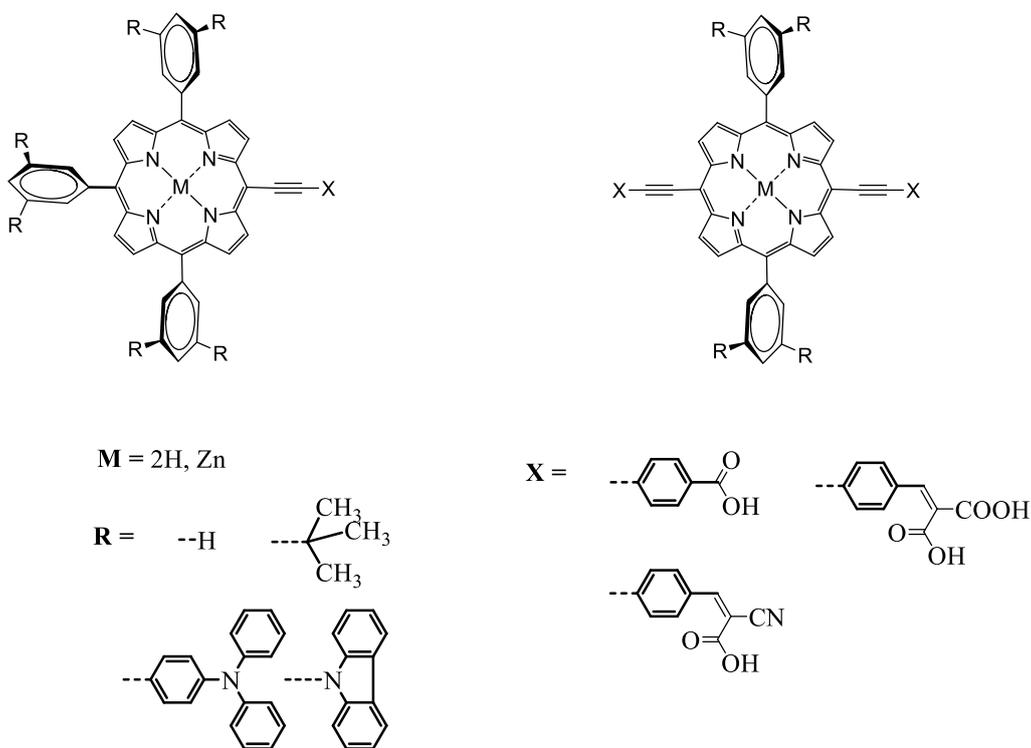
รูปที่ 1.4 กราฟความสัมพันธ์ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า (J - V curve) ของเซลล์แสงอาทิตย์

แนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์ไฟฟ้าชนิดสีย้อมไวแสง สามารถทำได้หลายส่วน ได้แก่ การพัฒนาตัวแผ่นรองรับ อาจเปลี่ยนจากกระจกใสเป็นแผ่นพลาสติกหรือแผ่นโลหะบาง การปรับเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงจาก $\text{SnO}_2:F$ เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงชนิดอื่น การเปลี่ยนชนิดของแคโทดอิเล็กโทรด การพัฒนาโมเลกุลสีย้อมไวแสง การพัฒนาระบบอิเล็กโทรไลต์ การพัฒนาชั้นอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ หรือแม้แต่การออกแบบลักษณะของเซลล์แสงอาทิตย์ แผนงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยการพัฒนาโมเลกุลสีย้อมไวแสงเป็นโมเลกุลชนิดใหม่ สันฐานของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ และระบบอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงเทียบเท่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็น ดังรายละเอียด

การพัฒนาและศึกษาโมเลกุลสีย้อมไวแสงพอร์ไฟรินชนิดใหม่

สีย้อมไวแสงเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ดังนั้นการศึกษาและสังเคราะห์โมเลกุลสารอินทรีย์ชนิดใหม่ เพื่อใช้เป็นสีย้อมไวแสงก็เป็นส่วนที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก และเป็นส่วนงานที่สำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงให้มีประสิทธิภาพสูงและสามารถ

ผลิตในเชิงการค้าได้ แผนงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของพอร์ไฟรินชนิดใหม่ที่ที่โครงสร้างทั่วไปดังรูปที่ 1.5

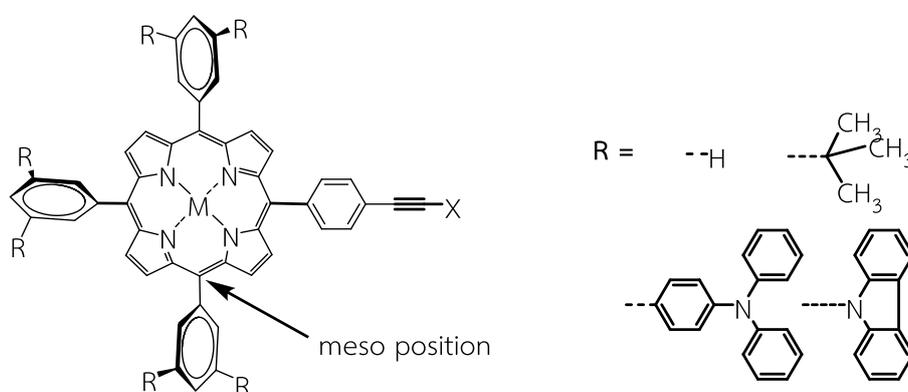


รูปที่ 1.5 โครงสร้างของโมเลกุลสี่อ้อมไวแสงพอร์ไฟรินเป้าหมาย

โดยคาดหวังว่าประสิทธิภาพการสร้างและส่งผ่านอิเล็กตรอน การยึดเกาะกับพื้นผิวของโลหะออกไซด์ของโมเลกุลพอร์ไฟรินเป้าหมายนี้ น่าจะเป็นผลมาจากการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลที่เป็นเอกลักษณ์หลายประการ ดังนี้

1. อิทธิพลของหมู่แทนที่บนวงพอร์ไฟรินที่ตำแหน่ง *meso*

ในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์พอร์ไฟรินที่หมู่แทนที่บนวงพอร์ไฟรินที่ตำแหน่ง *meso* ที่เป็น benzene ซึ่งในวง benzene นี้จะมีหมู่แทนที่ (R group) ที่ตำแหน่ง 3 และ 5 ต่างๆ กันไปได้แก่ H, *tert*-butyl, triphenylamine และ carbazole ดังแสดงในรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 โครงสร้างพอร์ไฟรินที่หมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง *meso* ที่เป็นอนุพันธ์ benzene ชนิดต่างๆ

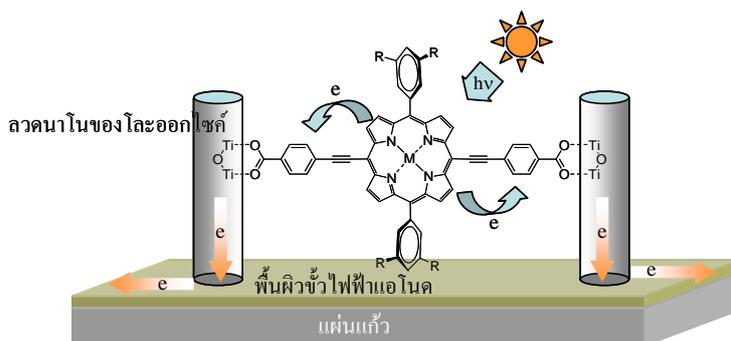
ทั้งนี้เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบผลของขนาด และประเภทของหมู่แทนที่ต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ ผลจากการดำเนินงานวิจัยหลายๆโครงการที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของสารพอร์ไฟรินของทีมีวิจัย พบว่าเมื่อหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง *meso* ของวงพอร์ไฟรินเป็นอนุพันธ์ของ benzene จะทำให้โมเลกุลเกิดการจัดตัวให้ benzene อยู่ในแนวตั้งฉากกับระนาบของวงพอร์ไฟริน เพื่อลด interaction ของ hydrogen อะตอมของ benzene และ β -pyrrolic hydrogen อะตอมของวงพอร์ไฟริน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สามารถป้องกันการเกิดการซ้อนทับกันของโมเลกุลของพอร์ไฟรินแบบ π - π stacking ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของโมเลกุลพอร์ไฟรินเมื่ออยู่ในสถานะเป็นของแข็ง หรือเมื่อประกอบเป็นอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ได้ โดยการเกิดการซ้อนทับกันของโมเลกุลของพอร์ไฟรินแบบ π - π stacking จะทำให้ประสิทธิภาพการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังอนุภาคของโลหะออกไซด์ลดลง เนื่องจากอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปยังพอร์ไฟรินอีกโมเลกุลโดยผ่าน π -orbital ที่ซ้อนทับกัน ดังนั้นทีมีวิจัยคาดว่าเมื่อลดการเกิดการซ้อนทับกันของโมเลกุลพอร์ไฟรินแบบ π - π stacking ด้วยหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง *meso* ของวงพอร์ไฟรินจะทำให้การถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังอนุภาคของโลหะออกไซด์มีประสิทธิภาพดีขึ้น และยังทำให้สมบัติการละลายของพอร์ไฟรินเป้าหมายในตัวทำละลายอินทรีย์เพิ่มขึ้น ซึ่งการละลายของพอร์ไฟรินเป้าหมายในตัวทำละลายได้ดีจะทำให้สามารถขึ้นรูปเป็นอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ได้ง่ายด้วย

นอกจากนี้ผลจากการดำเนินงานวิจัยหลายๆ โครงการของทีมีวิจัย เกี่ยวกับการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของสารพอร์ไฟรินเดนไดรเมอร์และเดนไดรเมอร์ของหมู่ carbazole พบปรากฏการณ์การส่งผ่านอิเล็กตรอนจากหมู่แทนที่เดนไดรอนไปยังวงพอร์ไฟรินแกนกลาง และการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากหมู่เดนไดรอนของ carbazole และ triphenylamine ไปยังหมู่แกนกลาง ในทำนองเดียวกันทีมีวิจัยคาดว่าจะมีการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากหมู่แทนที่ dicarbazole-phenyl และ bis(triphenylamine)-phenyl ที่ตำแหน่ง *meso* ไปยังวงพอร์ไฟรินแกนกลาง ซึ่งจะส่งผลให้มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากวงพอร์ไฟรินไปยังอนุภาคของโลหะออกไซด์มีปริมาณเพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นหมู่แทนที่ที่เป็นอนุพันธ์ของ benzene ต่างๆ น่าจะมีการดูดกลืนแสงในช่วง 200-380 nm ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มช่วงในการดูดกลืนแสงอาทิตย์ของโมเลกุลสีย้อมไวแสงพอร์ไฟริน ให้ครอบคลุมทั้งช่วงแสงวิสิเบิล และช่วงใกล้อินฟราเรด

2. การยึดเกาะของโมเลกุลพอร์ไฟรินเป้าหมายบนพื้นผิวของโลหะออกไซด์

หมู่ที่ทำหน้าเป็นหมู่ยึดเกาะที่ตำแหน่งปลายของโมเลกุลพอร์ไฟริน ซึ่งจะมีผลอย่างยิ่งยวดต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ เนื่องจากหมู่ยึดเกาะจะทำหน้าที่เชื่อมให้โมเลกุลของสีย้อมยึดเกาะกับอนุภาคของโลหะออกไซด์และยังทำหน้าที่ส่งผ่านอิเล็กตรอนจากโมเลกุลสีย้อมไปยังอนุภาคของโลหะออกไซด์ โดยจากการศึกษาพบว่าหมู่ carboxylic acid เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่นี้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์โมเลกุลสีย้อมพอร์ไฟรินที่มีหมู่ยึดเกาะที่ปลายเป็นหมู่ carboxylic acid, หมู่ dicarboxylic acid หรือหมู่ cyano-dicarboxylic acid โดยคาดว่ากรณีที่มีหมู่ carboxylic acid สองหมู่หรือหมู่ cyano และ carboxylic acid จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการยึดเกาะและการส่งผ่านอิเล็กตรอน จากโมเลกุลพอร์ไฟรินไปยังอนุภาคของโลหะออกไซด์ได้ดียิ่งขึ้น

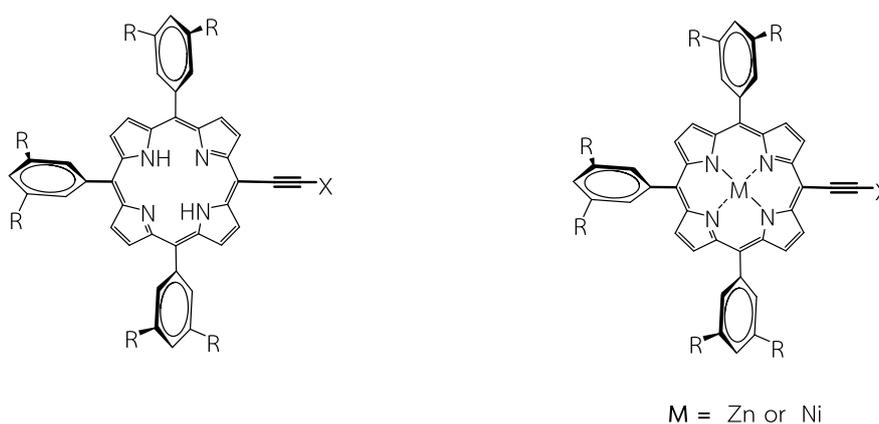
นอกจากนี้ยังทำการสังเคราะห์โมเลกุลพอร์ไฟรินที่มีหมู่ยึดเกาะทั้งสองข้างของโมเลกุลพอร์ไฟริน ทีมีวิจัยคาดว่านอกจากจะช่วยเพิ่มโอกาสในการยึดเกาะของพอร์ไฟรินกับอนุภาคของโลหะออกไซด์ แล้วยังเพิ่มอัตราถ่ายเทอิเล็กตรอนจากพอร์ไฟรินไปยังอนุภาคของโลหะออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 การยึดเกาะของโมเลกุลพอร์ไฟรินเป้าหมายบนอนุภาคของโลหะออกไซด์

3 การส่งผ่านอิเล็กตรอน ส่วนแขนส่งผ่านอิเล็กตรอนโดยใช้หมู่ ethynylbenzene เป็นแขนเชื่อมระหว่างวงพอร์ไฟรินและหมู่ยึดเกาะ carboxylic acid ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากวงพอร์ไฟรินไปยังอนุภาคของโลหะออกไซด์ เนื่องจากการต่อพันธะสามกับวงพอร์ไฟรินโดยตรงตามด้วยวง benzene ทำให้ของวงพอร์ไฟรินและหมู่เชื่อมต่อ ethynylbenzene อยู่ในระนาบเดียวกันเนื่องจากไม่มี interaction ของ hydrogen อะตอม และนอกจากนี้การเชื่อมต่อที่ตำแหน่ง meso ของวงพอร์ไฟริน ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากของพอร์ไฟริน น่าจะมีการถ่ายเทของอิเล็กตรอนไปตามหมู่แขนเชื่อมต่อ ethynylbenzene ไปยังอนุภาคของโลหะออกไซด์ได้ดี

4 หมู่แกนกลางของวงพอร์ไฟริน เป็นที่ทราบกันว่าชนิดของโลหะที่เกาะตรงแกนกลางของวงพอร์ไฟริน มีผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของพอร์ไฟริน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์พอร์ไฟรินที่ไม่จับกับโลหะ และพอร์ไฟรินที่มีโลหะแกนกลางประเภทต่างๆ เช่น Zn และ Ni เพื่อศึกษาผลที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 1.8

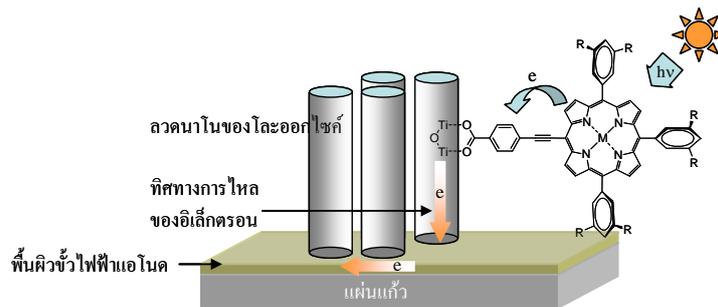


รูปที่ 1.8 โครงสร้างพอร์ไฟรินที่ปราศจากโลหะและมีโลหะ Zn หรือ Ni เกาะแกนกลางของวงพอร์ไฟริน

การพัฒนาและศึกษาพื้นฐานของโลหะออกไซด์

เป็นที่ทราบกันว่าอนุภาคของโลหะออกไซด์จะต้องมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง (มากกว่า 3 eV) และมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงจากสีย้อมพอร์ไฟรินเป้าหมายที่ได้ โดยใช้อนุภาคของโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ ได้แก่ TiO_2 และ ZnO ซึ่งมีแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.0-3.5 eV และนอกจากนี้เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของอนุภาคของโลหะออกไซด์จึงจะทำการศึกษาโดย

สังเคราะห์และใช้อนุภาคที่มีขนาดและรูปร่างสัณฐานต่างๆ ได้แก่ อนุภาคนาโนที่มีรูพรุนสูง และสัณฐานที่เป็น ลวดนาโน (nanowire) และนอกจากนี้การทำให้อนุภาคของโลหะออกไซด์เป็นลวดนาโนที่ตั้งบนผิวของ ขั้วไฟฟ้าแอโนด มีข้อได้เปรียบหลายประการ เช่น เพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ เพิ่มระยะทางการแพร่ของ อิเล็กตรอน ลดการเกิดการกลับมารวมตัวกันใหม่ของประจุ (charge recombination) และกำหนดทิศ ทิศทางการไหลของอิเล็กตรอนที่ได้รับจากสีย้อมให้ไหลไปยังขั้วไฟฟ้าทิศทางเดียว ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการ ทำงานของเซลล์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.9 สำหรับการเตรียมสัณฐานต่างๆ ของโลหะออกไซด์จะเตรียมโดย เทคนิค ACG (Aqueous Chemical Growth) ซึ่งเป็นเทคนิคเคมีที่สามารถใช้เตรียมโลหะออกไซด์ในให้มี สัณฐานอยู่ในระดับนาโนเมตรได้ในปริมาณมาก สะดวก และประหยัด



รูปที่ 1.9 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงจากสีย้อมพอร์ไฟรินเป้าหมายบนลวดนาโน

การพัฒนาและศึกษาอิเล็กโตรไลต์และตัวส่งผ่านประจุบวก

อิเล็กโตรไลต์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงจะต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และไม่ ดูดกลืนแสงอาทิตย์ในช่วงวิสิเบิล โดยโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไว แสงจากสีย้อมพอร์ไฟรินเป้าหมาย โดยใช้อิเล็กโตรไลต์ที่เป็นของเหลวและของเหลวไอออนิก ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ ทั่วไป และจะทำการพัฒนาและใช้อิเล็กโตรไลต์ที่เป็นแบบพอลิเมอร์เจล polyethylene oxide (PEO) ที่ผ่าน การปรับปรุงคุณสมบัติแล้ว

รวมทั้งใช้ตัวส่งผ่านประจุบวกที่เป็นฟิล์มบางขนาดนาโนของสารในกลุ่ม carbazole end-capped molecules ซึ่งได้พัฒนาขึ้นโดยกลุ่มวิจัยวัสดุอินทรีย์ขั้นสูงและวัสดุประดิษฐ์ และ พบว่าเป็นโมเลกุลกลุ่มนี้มีสมบัติเป็นสารส่งผ่านประจุบวกได้อย่างดีเลิศในไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ (organic light-emitting diode, OLED) ทีมผู้วิจัยคาดว่า การพัฒนาและการใช้พอลิเมอร์เจลอิเล็กโตรไลต์และ ตัวส่งผ่านประจุบวกฟิล์มบางนาโน เพื่อช่วยเพิ่มอายุการใช้งานของเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องจากไม่ประสบปัญหา เกี่ยวกับการระเหยของตัวทำละลายเมื่อเกิดความร้อนขึ้นภายในเซลล์ ซึ่งเหมาะกับการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดสีย้อมไวแสงในเชิงการค้าและต่อการใช้งานภายใต้ความร้อนของแสงอาทิตย์

นอกจากนี้ทำการศึกษาคำนวณการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิคเคมีคำนวณ เพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับผลการทดลอง โดยทีมผู้วิจัย จะทำการศึกษาและคำนวณการจัดเรียงตัว สมบัติอิเล็กทรอนิก การถ่ายเทอิเล็กตรอน และประสิทธิภาพการ ยึดเกาะกับอนุภาคของโลหะออกไซด์ของโมเลกุลพอร์ไฟรินเป้าหมาย

บทที่ 2

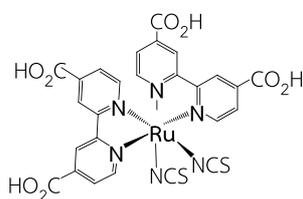
การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 โมเลกุลสีย้อมไวแสง

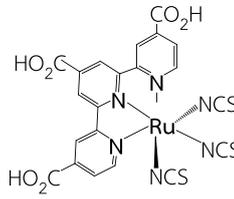
โมเลกุลสีย้อมไวแสงที่มีการใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง สามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม คือ

1. กลุ่มสีย้อมไวแสง Ru-polypyridyl

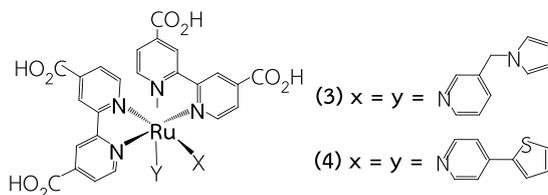
ruthenium (Ru) เป็นโลหะที่มีความต่างศักย์รีดอกซ์สูง จึงเหมาะสมในการกระตุ้นและส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังผลึกนาโนของโลหะออกไซด์ สีย้อมที่ประกอบด้วยธาตุ Ru จึงเป็นสีย้อมที่ได้รับความสนใจและศึกษาพัฒนาอย่างต่อเนื่อง โดย Grätzel และคณะ เป็นกลุ่มวิจัยแรกๆ ที่ศึกษาและประสบความสำเร็จอย่างมากในการพัฒนาสีย้อมประเภทนี้ ซึ่ง Grätzel ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน Ru ที่ประกอบด้วยลิแกนด์ที่เป็นอนุพันธ์ของ polypyridyl มาใช้เป็นสีย้อมของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงดูดซับบน nanocrystalline films ของ TiO_2 ซึ่งลิแกนด์ polypyridyl นี้จะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน carboxyl ($-\text{COOH}$) ในโมเลกุล เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในดูดซับบนพื้นผิวของ TiO_2 ให้ดียิ่งขึ้น ตัวอย่างของสีย้อมชนิดนี้เช่น N3 (1) และ Black Dye (2)¹⁻⁴ และจากผลการทดลองของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ Ru-polypyridyl เป็นสีย้อม พบว่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ (solar energy-to-electricity conversion efficiency, η) มีค่าสูงถึง 10.4% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำ นอกจากนี้ยังมีการพัฒนา Ru-polypyridyl ต่อโดยสังเคราะห์ Ru-polypyridyl (3 และ 4) ที่ประกอบด้วยหมู่ลิแกนด์ pyrrole และ thiophene⁵ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของสีย้อมไวแสง



N3 Dye (1)



Black Dye (2)

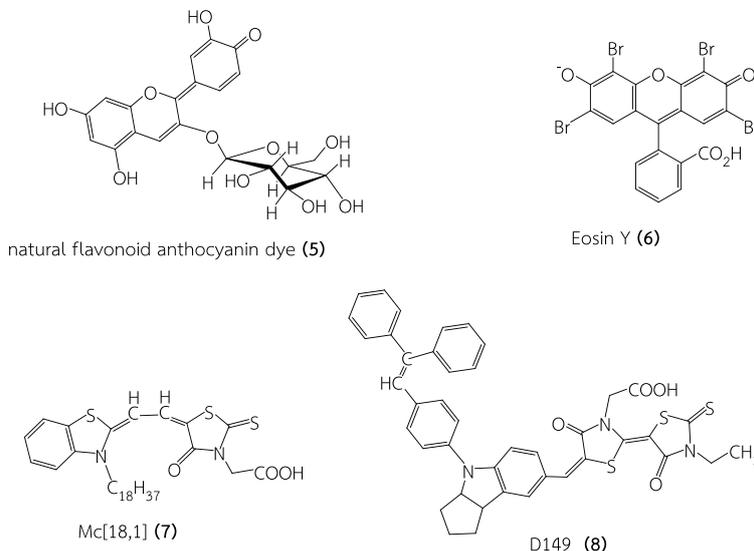


แม้ว่าการใช้อนุพันธ์ของ Ru-polypyridyl เป็น dye-sensitiser จะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์สูงแต่สารประกอบเชิงซ้อน ruthenium มีข้อจำกัดคือดูดกลืนในช่วงคลื่นแสงอาทิตย์ที่แคบ การสังเคราะห์และทำให้บริสุทธิ์ค่อนข้างยุ่งยาก นอกจากนี้ยังมีราคาแพงขึ้นตามความต้องการที่เพิ่มขึ้นด้วย จึงมีการศึกษาและทดลองใช้สีย้อมชนิดอื่นๆแทน Ru-polypyridyl

2. กลุ่มสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์ (organic dyes)

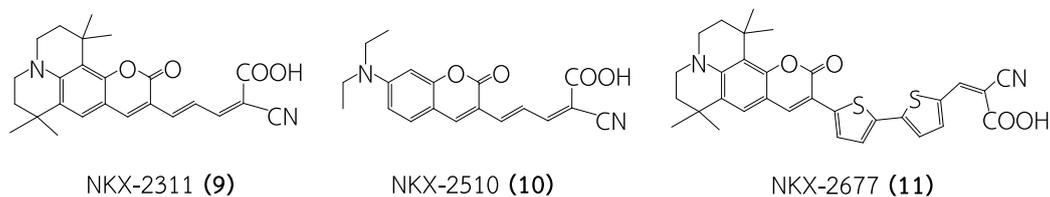
สีย้อมกลุ่มสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์เป็นการนำสารอินทรีย์ที่มีสีในธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้น มาใช้เป็นสีย้อมแทนสีย้อม Ru-polypyridyl ซึ่งสีย้อมกลุ่มสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์ เหล่านี้ส่วนใหญ่จะเป็นสารที่มีพันธะคู่สลับ

กับพันธะเดี่ยว (conjugated double bond) ต่อเนื่องกันยาวและประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นขั้วสูง เช่น flavonoid anthocyanin dye (5) ซึ่งเป็นสารที่สกัดได้จาก blackberries^{2,6} หรือสารสังเคราะห์ Eosin Y (6)⁷ ซึ่งมีความเป็นขั้วสูง เมื่อนำไปทดสอบความเป็นสีย้อมพบว่าสารเหล่านี้ก็มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ได้

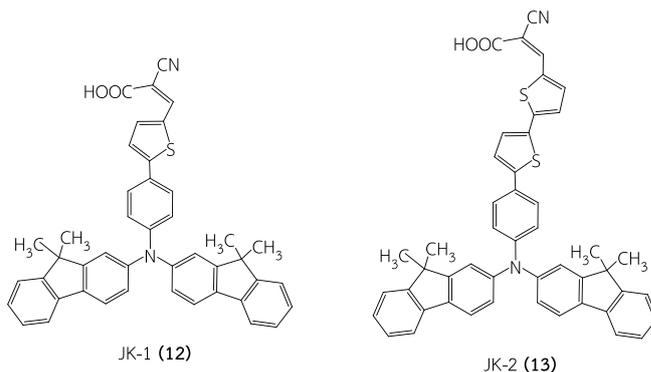


ในปี 2002 Arakawa และคณะ⁸ ได้รายงานการศึกษาสารอนุพันธ์ merocyanine Mc[18,1] (7) เพื่อใช้เป็นสีย้อมไวแสง พบว่ามีค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ประมาณ 4.5% และในปี 2004 Uchida และคณะ⁹ ได้พัฒนาสีย้อม D149 (8) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ merocyanine เมื่อนำไปทดลองหาค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ พบว่ามีค่าอยู่ที่ 6.5%

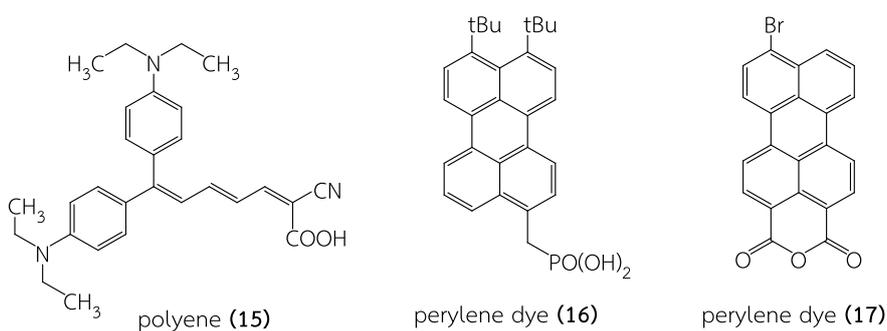
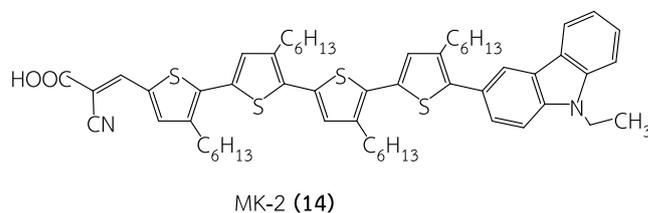
นอกจากอนุพันธ์ของ merocyanin แล้ว ในปี 2003 Arakawa และคณะ¹⁰ ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของ coumarin ชนิด NKX-2311 (9), NKX-2510 (10) และ NKX-2677 (11) โดยพบว่าสีย้อมเหล่านี้มีค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เท่ากับ 5.2, 4.7 และ 7.4% ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่น่าพอใจ และจะเห็นได้ว่า NKX-2677 ที่ประกอบด้วย thiophene สองยูนิตซึ่งช่วยให้มี conjugation ยาวขึ้นมีค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์สูงที่สุด



ในปี 2004 Grätzel และคณะ¹¹ พบว่า fluorine JK-2 (13) ซึ่งประกอบด้วย thiophene สองยูนิตมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เท่ากับ 8.0% ซึ่งมีความสูงกว่า fluorine JK-1 (12) ที่มี thiophene หนึ่งยูนิตอยู่ 0.8%



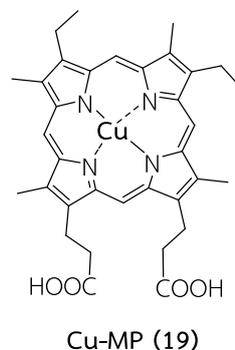
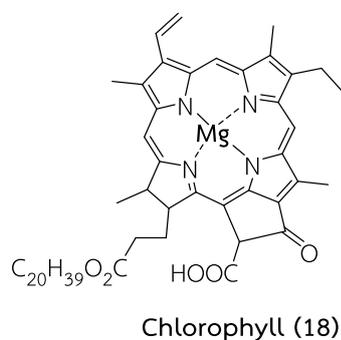
นอกเหนือจากสีย้อมกลุ่มสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์ ที่ได้กล่าวมาแล้วยังมีการรายงานเกี่ยวกับสีย้อมไวแสงที่ประกอบด้วย conjugated double bond ต่อเนื่องกันยาวชนิดอื่น ๆ ที่น่าสนใจเช่นสาร oligothiophene carbazole MK-2 (14)¹² ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เท่ากับ 7.7% สาร polyene (15)¹³ ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เท่ากับ 6.6% และ สารอนุพันธ์ perylene dye¹⁴ เช่น perylene (16) และ 9-bromo-3,4-perylene dicarboxylic anhydride (17) ซึ่งพบว่าสารเหล่านี้ก็มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เช่นกัน เมื่อเปรียบเทียบค่าประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ของสารสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์กับกลุ่มสีย้อมไวแสง Ru-polypyridyl พบว่ากลุ่มสีย้อมกลุ่มสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์มีค่าต่ำกว่า อย่างไรก็ตามกลุ่มสีย้อมกลุ่มสีย้อมไวแสงสารอินทรีย์ ยังคงได้รับความสนใจและพัฒนาศึกษาอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้เนื่องจากสีย้อมกลุ่มนี้มีราคาถูก สังเคราะห์ได้ง่าย และมีความเป็นพิษต่ำ



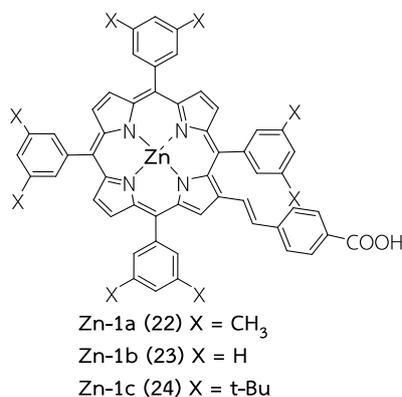
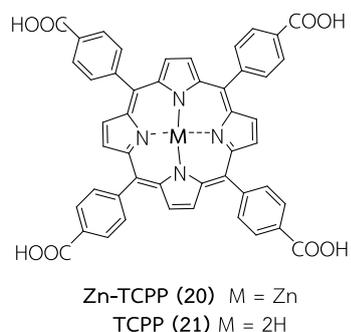
3. กลุ่มสีย้อมไวแสงพอร์ไฟริน (Porphyrin)

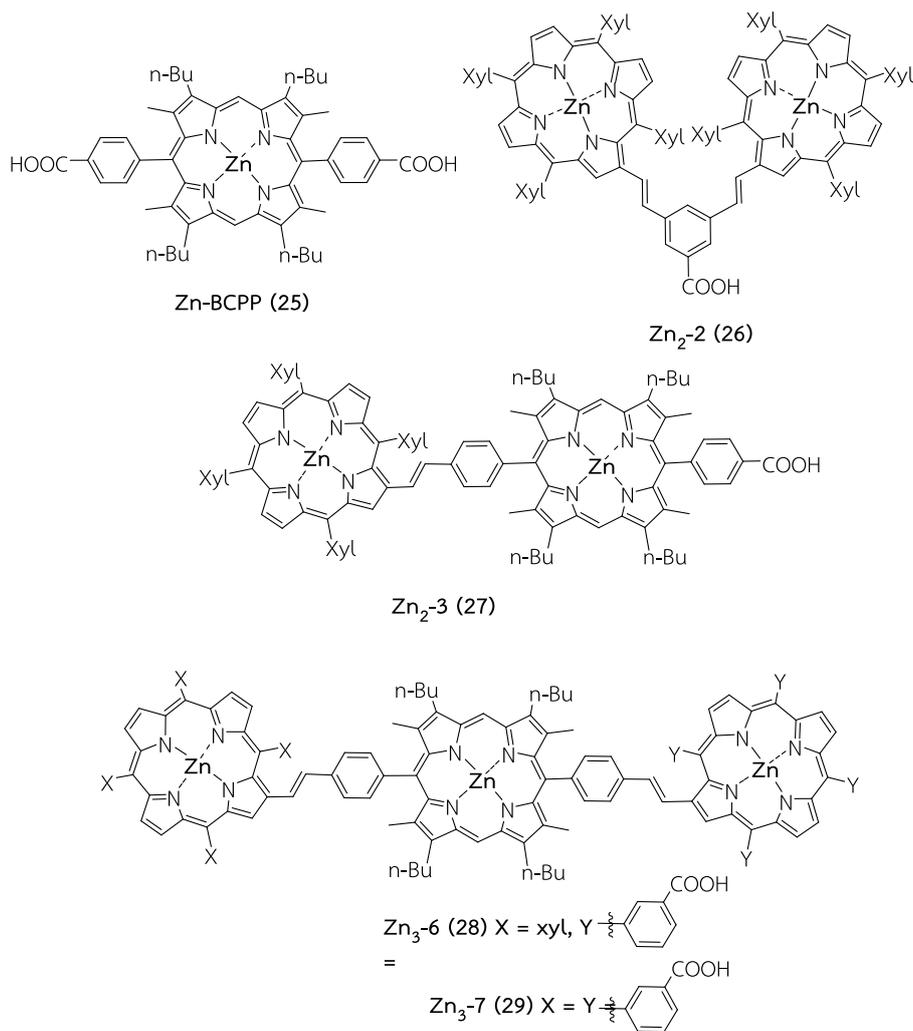
สีย้อมไวแสงพอร์ไฟริน (Porphyrin) เป็นสีย้อมอีกกลุ่มหนึ่งที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง สีย้อมชนิดนี้พัฒนามาจากคลอโรฟิลล์ (18) ซึ่งมีความสำคัญอย่างมากในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช โดยโครงสร้างของคลอโรฟิลล์จะประกอบด้วยพอร์ไฟรินที่เป็นโครโมฟอร์หลักในการเกิด biological electron transfer ของพืช ดังนั้นจึงมีการนำเอาพอร์ไฟรินและอนุพันธ์มาทดสอบสมบัติการเป็นสีย้อม ในปี 1993 Grätzel และผู้ร่วมงาน

ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ metallochlorophyll เพื่อมาทดสอบประสิทธิภาพของการดูดกลืนแสงบนตัวดูดซับ TiO_2 พบว่าสีย้อมไวแสง Cu-MP (19) มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเท่ากับ 2.6% ^{2, 15}



ในปี 1996 Boschloo และ Goossens ¹⁶ ได้สังเคราะห์พอร์ไฟริน Zn-TCPP (20) ซึ่งมีโครงสร้างหลักคล้ายกับคลอโรฟิลล์และมีหมู่คาร์บอกซิลสี่หมู่เพื่อเพิ่มการดูดซับบน TiO_2 ใช้เป็นสีย้อมไวแสง เมื่อทดสอบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ค่าประมาณ 1.1% ซึ่งค่อนข้างต่ำ อย่างไรก็ตามในปี 2000 Cherian และ Wamser ¹⁷ ใช้พอร์ไฟริน TCPP (21) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ Zn-TCPP (20) แต่ปราศจากโลหะ Zn เป็นสีย้อมไวแสงดูดซับบน TiO_2 ในเซลล์แสงอาทิตย์ พบว่ามีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเท่ากับ 3.5% ในปี 2004 Officer และคณะ² สังเคราะห์พอร์ไฟรินซึ่งประกอบด้วย meso-linkes สาร Zn-1a (22), Zn-1b (23) และ Zn-1c (24) พบว่ามีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าของ Zn-1b (23) สูงถึง 4.2%





นอกจากนี้ยังมีรายงานการสังเคราะห์พอร์ไฟรินอีกหลายชนิดทั้ง monoporphyrin, diporphyrin และ triporphyrin เช่น Zn-BCPP (25), Zn₂-2 (26), Zn₂-3 (27), Zn₃-6 (28) และ Zn₃-7 (29) เพื่อใช้เป็นสีย้อมไวแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ซึ่งให้ผลเป็นที่น่าพอใจ

แม้ว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าของสีย้อมกลุ่มพอร์ไฟรินมีค่าต่ำกว่าสีย้อมกลุ่ม Ru-polypyridyl อยู่มาก แต่การสังเคราะห์สีย้อมไวแสงพอร์ไฟรินสามารถปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันภายในโมเลกุลได้ง่าย และมีแนวโน้มในการเพิ่มประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าไปในทางที่ดีขึ้น ทำให้ในปัจจุบันสีย้อมพอร์ไฟรินยังคงได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ทั้งทางด้านสังเคราะห์อนุพันธ์พอร์ไฟรินชนิดใหม่ และทางด้านการศึกษาประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า

2.2 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์และระบบอิเล็กทรอนิกส์

ประวัติการค้นพบหลักการทำงานร่วมระหว่างสีย้อมไวแสงกับสารกึ่งตัวนำ ต้องนับย้อนหลังถึงต้นศตวรรษที่ 19 เมื่อมีการค้นพบวิธีการถ่ายภาพขาวดำโดย Vogel ในปี ค. ศ. 1873 ซึ่งใช้สีย้อมไวแสงที่ล้อมรอบสารกึ่งตัวนำซิลเวอร์เฮไลด์ สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงได้รับการพัฒนาเรื่อยมา แต่ในช่วงแรกๆ ประสิทธิภาพรวมของเซลล์ยังต่ำมาก จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1991 O' Regan และ Grätzel¹ ได้พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงให้มีประสิทธิภาพสูงถึง 7% และ 10% ในปี ค. ศ. 1993² ภายใต้

แสงอาทิตย์เทียม AM 1.5 โดยใช้อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะพรุณแทนฟิล์มบางเรียบ เพื่อให้สีย้อมไวแสงกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมกับลิแกนด์กลุ่มพิริดีน (Ru-polypyridine complex) สามารถยึดติดที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้มากขึ้น ทำให้เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากโมเลกุลสีย้อมไปยังสารกึ่งตัวนำเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย หลังจากที่ Grätzel และคณะฯ พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้แล้ว เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงจึงได้รับการสนใจศึกษากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเซลล์แสงอาทิตย์แบบรอยต่อพีเอ็นของสารกึ่งตัวนำซิลิคอน แต่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่ามาก สามารถผลิตได้ง่าย และมีความคงทนอย่างน้อยสิบปีในการใช้งานกลางแจ้ง เหมาะกับการพัฒนาในเชิงพาณิชย์ต่อไป

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงประกอบด้วย สีย้อมไวแสง อิเล็กโทรดนำไฟฟ้าโปร่งแสง อิเล็กโทรดโลหะ และอนุภาคโลหะออกไซด์ วัสดุแต่ละชนิดที่ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงล้วนมีส่วนสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ให้ดีขึ้น การพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ได้มีความพยายามเปลี่ยนอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เป็นอนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำที่มีพลังงานแถบช่องกว้างชนิดอื่นๆ แทน เช่น SnO_2 ^{18,19} ZnO ^{20, 21} Nb_2O_5 ^{22, 23} SrTiO_3 ²⁴ นอกจากนี้มีการใช้สารกึ่งตัวนำผสมระหว่าง ZnO กับ SnO_2 พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ที่มีสีย้อมชนิด N3 มีประสิทธิภาพรวมเท่ากับ 8% ที่ความเข้มแสง 90 mW/cm^2 ²⁵ แต่ในปัจจุบันอนุภาคนาโน TiO_2 ยังคงเป็นสารกึ่งตัวนำที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงมีประสิทธิภาพสูงสุด ตัวอย่างประสิทธิภาพรวมของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้อนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆสรุปดังตารางที่ 1 โดยประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ต้องการ คือ ให้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดรอยต่อพีเอ็นของผลึกเดี่ยวซิลิคอน หรือของแกเลียมอาร์เซไนด์ (GaAs) โดยให้มีประสิทธิภาพรวมเฉลี่ยประมาณ 15%

ทางคณะผู้วิจัยเองได้พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ที่มีสีย้อมกลุ่มพอร์ไฟรินชนิดใหม่ บนอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และใช้ระบบอิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิก Γ/I_3^- พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์มีแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิดประมาณ 0.4 V ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรประมาณ $100 \mu\text{A/cm}^2$ ภายใต้แสงไฟฮาโลเจน 50 W แต่ยังไม่ได้ศึกษาประสิทธิภาพรวมของเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างขึ้น ภายใต้สภาวะมาตรฐาน STC นอกจากนั้นในปี ค.ศ. 2005 Law และคณะฯ²⁶ พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ที่ใช้สีย้อมไวแสง N719 ที่ดูดซับบนลวดนาโน ZnO มีประสิทธิภาพรวมใกล้เคียงกับการใช้อนุภาคนาโน TiO_2 ทั้งนี้เนื่องจากลวดนาโนช่วยให้ส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยังขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้น และลวดนาโนมีพื้นที่ผิวสูง และในปี ค.ศ. 2006 Bxter และ Aydil²⁷ สร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ที่ใช้สีย้อมไวแสง N719 ที่ดูดซับบนลวดนาโน ZnO พบว่ามีแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด 0.7–0.8 V กระแสไฟฟ้าลัดวงจร 3 mA/cm^2 สำหรับตารางที่ 2.1 แสดงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ที่ใช้อนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ

ตารางที่ 2.1 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

อนุภาคนาโน	สีย้อมไวแสง	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	η_{global} (%)	ความเข้มแสง (mW/cm ²)
TiO ₂	RuL ₂ (μ -(CN)Ru(CN)L"') ₂	12		7.1	-
TiO ₂	Black Dye	20.5		10.4	-
TiO ₂	N3	18	0.72	10.0	100 (AM 1.5)
TiO ₂	N719	17	0.75	9.2	100 (AM 1.5)
TiO ₂	A natural cyanin-dye	1.5	0.40	0.56	100 (AM 1.5)
SnO ₂ /ZnO	N3	22.8	0.67	8	90
ZnO	mercurochrome	0.52	0.52	2.5	-
Nb ₂ O ₅	N3	4.9	0.63	2	100 (AM 1.5)
ZnO	N3	4.2	0.46	2	0.25

L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic, L' = 2,2'-bipyridine

ระบบอิเล็กทรอนิกส์เป็นส่วนสำคัญที่ต้องได้รับการพัฒนาเช่นกัน ในระยะเริ่มแรกอิเล็กทรอนิกส์เป็นระบบที่เตรียมได้ง่ายเป็นอิเล็กทรอนิกส์ของเหลวมีส่วนประกอบของคู่ปฏิกริยารีดอกซ์ของไอโอดีน/ไตรไอโอดีน (I₃⁻) ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น อะซีโตรไนโตร โพธิโอไนโตร เมทริกซ์อะซีโตรไนโตร และโพธิสคาร์บอนเนต เป็นต้น ปัจจุบันระบบอิเล็กทรอนิกส์ของเหลวให้ประสิทธิภาพรวมของเซลล์สูงกว่า 10% เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการขนส่งของไอออนที่รวดเร็ว แต่มีข้อเสีย คือ ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ระเหยง่าย ทำให้เกิดปัญหาการหายไปหรือรั่วซึมของสารละลายออกจากตัวเซลล์แสงอาทิตย์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพรวม อายุการใช้งาน และความคงทนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงลดลง ซึ่งถือว่าเป็นปัญหาที่สำคัญที่ต้องได้รับการแก้ไขให้แล้วเสร็จก่อนที่จะผลิตต้นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงออกสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์ต่อไป จากปัญหาดังกล่าวนำไปสู่ระบบอิเล็กทรอนิกส์ของเหลวไอออนิก ที่มีจุดเดือดสูง มีการนำไฟฟ้าที่ดี มีความเสถียรต่อสารเคมีและความร้อนที่ดี และไม่ติดไฟ ระบบอิเล็กทรอนิกส์ของเหลวไอออนิกที่นิยมใช้ คือสารประกอบของ Imidazolium แม้ว่าระบบอิเล็กทรอนิกส์นี้จะสามารถแก้ไขปัญหาการระเหยได้ แต่ยังมีปัญหาการรั่วซึมอยู่ และให้กระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่ำกว่าระบบอิเล็กทรอนิกส์ของเหลว เพราะมีความหนืดสูง ทำให้ไอโอดีนไอออนแพร่ตัวได้ช้า ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์ที่ได้ยังไม่สูงมากนัก (2-4%) ต่อมาได้มีรายงานวาระบบอิเล็กทรอนิกส์ 1-methyl-3-propylimidazolium iodide 1-methyl-3-ethylimidazolium dicyanamide และ lithium iodide สามารถให้ประสิทธิภาพรวมสูงขึ้นเป็น 6.6% เมื่อนำไปประกอบรวมกับเซลล์ที่ใช้สีย้อมไวแสงกลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนโลหะรูทีเนียม การเติมลิเทียมไอโอดีนสามารถเพิ่มประสิทธิภาพรวมอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการฉีดอิเล็กตรอน (electron injection yield) และอัตราการคืนสภาพของสีย้อมไวแสง (dye regeneration rate) ทำให้อิเล็กทรอนิกส์นำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ถึงแม้วาระบบอิเล็กทรอนิกส์ของเหลวที่ไม่ระเหยส่วนใหญ่จะใช้ไอโอดีน แต่ประสิทธิภาพรวมที่ได้ก็ยังไม่สูงมากนัก ทำให้ยังมีการพัฒนาระบบอิเล็กทรอนิกส์อย่างต่อเนื่อง เช่น ระบบอิเล็กทรอนิกส์ที่ปราศจากตัวทำละลายของคู่ปฏิกริยารีดอกซ์ SeCN⁻/(SeCN)³⁻ ซึ่งมีความหนืดต่ำกว่าระบบอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ imidazolium iodide มาก (ประมาณ 45 เท่า) สามารถให้ประสิทธิภาพรวมของเซลล์สูงมากถึง 7.5–8.3% ภายใต้แสงอาทิตย์เทียม AM 1.5

ระบบอิเล็กทรอนิกส์ชนิดหนึ่งที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมา คือ เจลพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์ มีจุดเด่นสำคัญในเรื่องการนำพาไอออนที่สูงกว่าของไหลและสามารถแข็งตัวได้ง่าย พอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์มีลักษณะ

เป็นเจลมีโครงสร้างแบบร่างแหสามมิติ เพื่อเพิ่มผิวสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์แบบแข็งและชั้นรูพรุนระดับนาโนของอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ นอกจากนี้สามารถขึ้นรูปได้ง่ายและไม่มีขั้นตอนซับซ้อน ในปัจจุบันนิยมใช้ Poly(ethylene glycol) (PEG) และ poly(ethylene oxide) (PEO) เป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ และพบว่า การใช้ประโยชน์พอลิเมอร์ร่างแหแบบเจลของ PEO segments ในการทำโคพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์สามารถให้ประสิทธิภาพเซลล์สูงสุดเท่ากับ 8.1% ภายใต้แสงอาทิตย์เทียม AM 1.5 การปรับปรุงสัดส่วน ความหนืด และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลาย และสามารถเติมโพลิเมอร์หรือพลาสติกไซเซออร์ อัสฐานเข้าไปในพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มการนำพาไอออน และเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสีย้อมไวแสงกับพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาอิเล็กโทรไลต์เจลแบบนาโนคอมพอสิต พบว่าสามารถให้ประสิทธิภาพสูงถึง 7% นอกจากนี้ระบบอิเล็กโทรไลต์ที่กล่าวมาข้างต้น ยังมีระบบอิเล็กโทรไลต์อีกระบบที่น่าสนใจ คือ ระบบอิเล็กโทรไลต์ฟิล์มบาง (thin-film solid-electrolytes) หรือตัวส่งผ่านประจุบวก (hole conductors) โดยจะเป็นสารอินทรีย์ที่มีสมบัติเป็นตัวส่งผ่านประจุบวก เช่น โมเลกุลคาร์บาโซล (Carbazole) อิเล็กโทรไลต์ระบบนี้จะไม่มีปัญหาการรั่วซึมของอิเล็กโทรไลต์ และมีอายุการใช้งานนาน

ปี ค.ศ. 1996 Papageorgiou และคณะ²⁸ พบว่าการใช้ระบบอิเล็กโทรไลต์ methyl-hexyl-imidazolium iodide (MHImI) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่ระเหยยากทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดไวแสงสีย้อมไวแสง มีเสถียรภาพภายใต้สภาวะการใช้งานดีขึ้น แต่พบว่ายังมีค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรที่ค่อนข้างน้อยกว่าระบบอื่นที่ใช้ตัวทำละลายสารอินทรีย์ เนื่องจากการแพร่ตัวที่ช้าของไอโอดิไดรด์ออกซ์สปีซีใน MHImI ที่มีความหนืดสูง (ca. 1800 mPa.s ที่ 25 °C) ต่อมา Matsumoto และคณะ²⁹ ได้รายงานการใช้ระบบอิเล็กโทรไลต์ที่มีความหนืดต่ำลง โดยใช้ EMIm-F:2.3HF เป็นตัวทำละลาย และมี 1,2-dimethyl-3-hexylimidazolium iodide (DMHImI) ความเข้มข้น 0.9 M และ I₂ ความเข้มข้น 30mM พบว่าให้ประสิทธิภาพรวมของเซลล์เท่ากับ 2.1% Wang และคณะ³⁰ พบว่าระบบอิเล็กโทรไลต์ 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (PMII), 1-methyl-3-ethylimidazolium dicyanamide (EMIDCN) และ lithium iodide ให้ประสิทธิภาพรวมของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโมเลกุลสีย้อมไวแสงเป็น amphiphilic polypyridyl ruthenium sensitizer เรียกชื่อว่า Z-907 ((Ru(H2dcbpy)(dnbpy)(NCS)₂ เมื่อ H2dcbpy คือ 4,40-dicarboxylic acid-2,20-bipyridine และ dnbpy คือ 4,40-dinonyl-2,20-bipyridine)) เท่ากับ 6.6% ปี ค.ศ. 2005 Yamanaka และคณะ³¹ พบว่าการใช้ผลึกเหลวไอออนิก (ionic liquid crystal, ILC) เป็นส่วนประกอบในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะเกิดเป็นโครงสร้างเกาะกลุ่มกันเองจะส่งเสริมการแลกเปลี่ยนปฏิกิริยาโดยความเข้มข้นของ I₂/I₃⁻ เพิ่มขึ้น ผลึกเหลวไอออนิกที่ใช้ คือ 1-dodecyl-3-methylimidazolium iodide (C₁₂MIImI) และพบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ให้สูงขึ้น Matsui และคณะ³²⁻³⁴ ใช้ระบบอิเล็กโทรไลต์ชนิด 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (EMIm-TFSA) พบว่าให้ประสิทธิภาพรวมเท่ากับ 4.5% ในระบบอิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิก ในปี 2004 Wang และคณะ³⁵ ได้พัฒนาระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากตัวทำละลาย (SeCN⁻/(SeCN)³⁻) และพบว่า EMISECN ให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานเท่ากับ 7.5–8.3% ภายใต้แสงอาทิตย์เทียม AM 1.5 เพื่อลดข้อจำกัดเกี่ยวกับการรั่วไหลของระบบอิเล็กโทรไลต์ชนิดของเหลวไอออนิก พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จึงเริ่มมีบทบาทมากขึ้น จุดเด่นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ คือ มีการนำพาไอออนที่สูงกว่าและสามารถทำให้แข็งตัวได้ง่าย การใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นสารอิเล็กโทรไลต์หรือตัวอิเล็กโทรดสำหรับการพัฒนาวัสดุเคมีไฟฟ้าที่คล้ายพลาสติก (plastic-like electrochemical devices) ในทางทฤษฎีได้มีการกล่าวถึงมานานแล้วตั้งแต่ปลายทศวรรษ 1960 และในปลายทศวรรษ 1970 Shirakawa และคณะ³⁶ ได้แสดงให้เห็นว่าหลังจากการทำฮาโลเจนชันพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ เช่น polyacetylene (PAC) สามารถอยู่ในวงจรแบตเตอรี่ได้ การใช้พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบโครงสร้างแหเป็นวิธีการที่

สามารถปรับปรุงการสัมผัสกันระหว่างอิเล็กโทรไลต์แบบแข็งและรูพรุนขนาดนาโนของโลหะออกไซด์ สำหรับพอลิเมอร์เจลอิเล็กโทรไลต์พรีเคอร์เซอร์ที่ประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์เหลวและตัวทำให้เป็นเจล จะถูกปล่อยลงไปในเซลล์ที่ได้เตรียมไว้ จากนั้นทำให้เจลแข็งตัวทำโดยการให้ความร้อนแก่เซลล์ ตอนแรกเริ่มเจลอิเล็กโทรไลต์พรีเคอร์เซอร์จะเป็นของเหลวก่อน จึงสามารถเข้าไปอยู่ในรูพรุนนาโนของอนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ได้ และเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดแพร่ของพอลิเมอร์ร่างแหในทั้งสามทิศทางภายในเซลล์ ในปี ค.ศ. 2001 Kubo และคณะ³⁷ พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้พอลิเมอร์เจลอิเล็กโทรไลต์ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรถัดเท่ากับ 0.67 V ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรเท่ากับ 12.8 mA/cm² และให้ประสิทธิภาพรวมภายใต้แสง AM1.5 เท่ากับ 5.91% และมีอายุการใช้งานที่นาน Stathatos และคณะ³⁸ ใช้อิเล็กโทรไลต์ ureasil precursor oligomer และ sulfolane รวมเข้ากับคูรีดอกซ์ I₃⁻/I⁻ จากการนำเอาตัวทำละลายทั้งสองมาผสมด้วยเพื่อป้องกันการตกผลึกของ KI ทำให้เซลล์ใช้งานได้ยาวนานมากขึ้นและให้ประสิทธิภาพรวมออกมา มากกว่า 5% ขณะที่ Nogueira และคณะ³⁹⁻⁴¹ ใช้โคพอลิเมอร์ poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) และ Epichlomer-16 พบว่าค่าประสิทธิภาพเท่ากับ 2.6% โดยทั่วไปสำหรับการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงด้วยพอลิเมอร์เจลอิเล็กโทรไลต์จะให้ประสิทธิภาพของเซลล์ต่ำกว่าเซลล์ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ของเหลว สาเหตุนี้เนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของไอออนต่ำกว่าของ I⁻ / I₃⁻ species ในตัวกลางพอลิเมอร์ ซึ่งผลนี้มีผลกระทบต่อจลพลศาสตร์ของกระบวนการทั้งหมดของเซลล์รวมทั้งในกระบวนการของเซลล์ แม้จะให้ประสิทธิภาพต่ำกว่า แต่ผลประโยชน์ของการแทนที่อิเล็กโทรไลต์ของเหลวให้ความคุ้มค่ามากกว่า อีกสิ่งคือ ศักยภาพสูงในการพัฒนาพอลิเมอร์ที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ในการที่จะหาตัวที่มีสภาพการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า ปรับปรุงความเสถียรและหาวัสดุตัวใหม่ ซึ่งทำให้การวิจัยทางด้านนี้ยังเปิดกว้างอย่างมาก

การใช้เคมีคำนวณเช่น Density functional theory (DFT) หรือ time-dependent DFT (TDDFT) สามารถอธิบายกระบวนการที่เกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอนของพอร์ไฟรินได้⁴² นักวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาทางเคมีคำนวณของระบบ free-base porphine (PH2)⁴³⁻⁴⁵ พบว่า DFT calculations (B3LYP/6-31G(d)) สามารถอธิบายสเปกตรัมของ free-base tetraphenylporphyrin (H2TPP) และ isotopomers ได้^{48, 49} Cramariuc และคณะ⁵⁰ ใช้การคำนวณ DFT และ TDDFT ศึกษาสมบัติทางแสงของ meso-substituted porphyrins พบว่าพลังงานในการเกิดแทรนซิชันของอิเล็กตรอนเท่ากับ 0.1–0.2 eV นอกจากนี้ยังได้ใช้ระเบียบวิธี time-dependent density functional theory (TD-DFT)⁵¹ ศึกษาการแทรนซิชันของอิเล็กตรอนของสาร 3,4-dimethyl-N-{2-[10,15,20-tris-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)-porphyrin-5-yl]-phenyl}benzamide (H2P-O34) และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะสังกะสี ZnP-O34 พบว่าการดูดกลืนแสงเกิดในช่วง near-UV-vis การหาโครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบดังกล่าวโดยใช้ฟังก์ชันนัลของแบบ GGA type Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional และใช้การคำนวณ TD-DFT ในการคำนวณหาพลังงานกระตุ้น และ oscillator strengths พบว่าการเกิดบิดเบี้ยวของโมเลกุลพอร์ไฟริน โดยผลของหมู่แทนที่มีค่าน้อยกว่า 10% ทำให้เกิดการดูดกลืนแสงของโมเลกุลพอร์ไฟริน มีพลังงานต่ำลง (red shifts) เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีหมู่แทนที่ ระดับของพลังงานที่เสถียรของ H2P-O34 เท่ากับ 1.44 eV ส่วน ZnP-O34 มีค่าเท่ากับ 1.61 eV ปี 2005 Wang และคณะ⁵² ใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธี DFT และ TDDFT ศึกษาของกลุ่มของสารประกอบ zinc metalloporphyrins ได้แก่ cyano-3-(2-(tetraphenylporphyrinato zinc(II))yl)-acrylic acid (**Zn-3**), 3-(trans-2-tetraphenylporphyrinato zinc(II))yl)-acrylic acid (**Zn-5**), 2-cyano-5-(2-tetraphenylporphyrinato zinc(II))yl)-penta-2,4-dienoic acid (**Zn-8**), 4-(trans-2-tetraphenylporphyrinato zinc(II))yl)ethen-1-yl)-1,2-benzenedicarboxylic acid (**Zn-11**), และ 2-cyano-3-[4-(trans-2-tetraphenylporphyrinato

zinc(II)yl ethen-1-yl-phenyl]acrylic acid (Zn-13) จากผลที่ได้จากการคำนวณ พบว่าโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของสารประกอบ porphyrins Zn-5 และ Zn-3 มีความเสถียรมากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของหมู่แทนที่มีลักษณะของไพร์คอนจูเกต จากผลของการเพิ่มหมู่แทนที่ดังกล่าว ช่วยให้การดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ที่ระดับพลังงานต่ำลง และเพิ่มโอกาสในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากหมู่แทนที่เกิดได้ง่ายขึ้น ปี 2006 Walsh และคณะ⁵³ ใช้การคำนวณทางทฤษฎี DFT (B3LYP) และ TDDFT ศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันชนิดคอนจูเกตที่แทนที่ตำแหน่งเบต้าของสารประกอบ Zn tetraphenylporphines และ Zn porphines เพื่อเปรียบเทียบการเกิดทรานซิชันด้วยแสง พบว่าผลที่ได้จากการคำนวณสามารถทำนายแนวโน้มของการเกิดสเปกตรของการดูดกลืนแสง ที่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง ซึ่งสเปกตรของการดูดกลืนแสงจะขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน และการเพิ่มความยาวของสายโซ่คอนจูเกต นอกจากนี้ยังพบว่าหมู่แทนที่ชนิดชอบรับอิเล็กตรอน มีผลทำให้เกิดระดับพลังงานช่องว่างลดลง ซึ่งทำให้ระดับพลังงานของชั้น LUMO+2 ลดลงในขณะเดียวกันทำให้ระดับพลังงานของ HOMO-2 เพิ่มขึ้น

บทที่ 3 การทดลอง

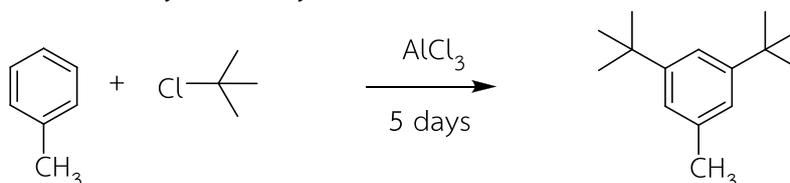
3.1 การทดลองทั่วไป

$^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectra วัดด้วยเครื่อง Bruker AVANCE 300 MHz spectrometer และค่า Chemical shift (δ) รายงานในหน่วยของ part per million (ppm) ใช้ chloroform-d เป็นตัวทำละลาย ตัวอย่างที่ใช้ในการอธิบาย spectra ประกอบด้วย s (singlet), d (doublet), m (multiplet) และ J (coupling constant) ในหน่วยของ Hertz (Hz)

Infrared spectra วัดด้วยเครื่อง Perkin-Elmer FT-IR spectroscopy Spectrum RXI ใช้เทคนิคอัดเม็ด KBr ในกรณีที่สารตัวอย่างแข็ง ค่า absorption maxima รายงานในหน่วยของ wave number (cm^{-1}) การตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาและการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของสารสามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิค Thin layer chromatography (TLC) โดย TLC ที่ใช้คือ Merck TLC aluminum sheets (silica gel 60 F254) ในการแยกสารให้บริสุทธิ์จะอาศัย 2 เทคนิค โดยเทคนิคแรกคือ เทคนิค flash column chromatography โดยใช้ silica gel 60 (0.063-0.2 mm) เป็น stationary phase และใช้สารละลายที่มีขั้วเหมาะสมเป็น mobile phase เช่น สารละลายผสมระหว่าง ethyl acetate กับ hexane ในอัตราส่วนปริมาตรต่อปริมาตร และสารที่ถูกชะออกจากคอลัมน์จะถูกเก็บด้วยหลอดทดลองหรือ Erlenmeyer flask ส่วนเทคนิคที่สองคือ preparative thin layer chromatography โดยใช้ silica gel เป็น stationary phase และใช้สารละลายที่มีขั้วเหมาะสมเป็น mobile phase เช่น สารละลายผสมระหว่าง ethyl acetate กับ hexane ในอัตราส่วนปริมาตรต่อปริมาตรและสารที่ถูกชะออกจากคอลัมน์จะถูกเก็บด้วยหลอดทดลองหรือ Erlenmeyer flask จุดหลอมเหลว (uncorrected melting point) วัดด้วยเครื่อง Büchi 530 โดยอาศัยหลอดคะปิลลารี (capillary tube) วัดในหน่วยขององศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$)

3.2 การสังเคราะห์โมเลกุลเป้าหมาย

การสังเคราะห์ 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene



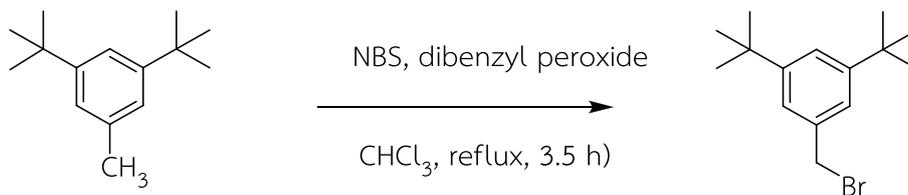
นำ toluene ปริมาตร 112.5 ml (1.220 mol) เติม 2-chloro-2-methylpropane ปริมาตร 290.45 ml (3.138 mol) stir ที่อุณหภูมิห้อง ค่อยๆ เติม aluminum (III) chloride จำนวน 8.1390 g (0.060 mol) stir ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน สกัดด้วย DCM (2x100 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x100 ml) ล้างด้วย brine solution (100 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก นำสารที่ได้ไปกลั่นแบบลดความดันเก็บสารที่ช่วงอุณหภูมิ 120 $^{\circ}\text{C}$ จะได้สารละลายใสไม่มีสีของ 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene (162.20 g, 65%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

$\delta = 7.30$ (s, 1H, ArH) , 7.10 (s, 2H, ArH), 2.40 (s, 3H, CH_3), 1.45 (s, 18H, $6 \times \text{CH}_3$) ppm

การสังเคราะห์ 1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzene

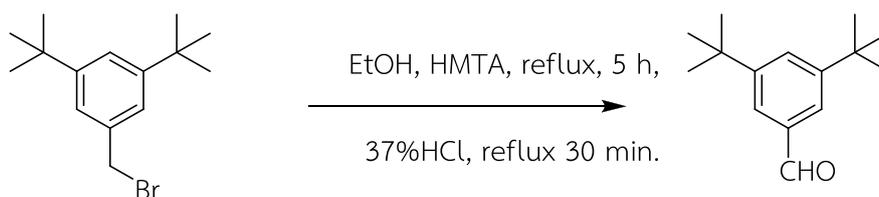


ซึ่ง 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene จำนวน 50.3686 g (0.247 mol), N-bromo succinimide (NBS) จำนวน 48.2600 g (0.271 mol) และ dibenzyl peroxide จำนวน 17.9490 g (0.074 mol) ละลายใน chloroform (CHCl₃) ปริมาตร 115 ml แล้ว reflux 3.5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น กรองเอา succinimide ออก กรองผ่าน silica จะได้ oil สีเหลืองของ 1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzene C₁₅H₂₃Br:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) [38]

δ = 7.40 (s, 1H, ArH) , 7.35 (s, 2H, ArH), 4.55 (s, 2H, CH₂Br), 1.45 (s, 18H, 6xCH₃)

การสังเคราะห์ 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde



ซึ่ง 1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzene ละลายด้วย EtOH ปริมาตร 370.00 ml , H₂O ปริมาตร 115 ml แล้วเติม 1,3-hexamethylenetetramine (HMTA) จำนวน 76.8000 g แล้ว reflux 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นเติม HCl 37% ปริมาตร 76.15 ml แล้ว reflux 30 นาที สารละลายจะแยกเป็นสองชั้น สกัดด้วย DCM (3x100 ml) ล้างน้ำ (3x100 ml) ล้างด้วย brine solution (100 ml) กำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก จะได้ oil สีเหลืองใส ตกผลึกด้วย DCM : hexane ล้างผลึกด้วย hexane เย็นจะได้ผลึกสีขาวของ 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (54.2431 g, 99%)

C₁₅H₂₂O:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

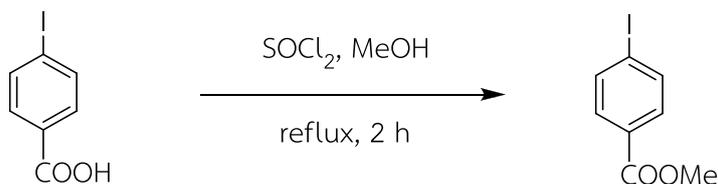
δ = 10.00 (s, 1H, CHO) , 7.75 (s, 3H, ArH), 1.45 (s, 18H, 6xCH₃) ppm

IR (KBr)

ν_{\max} = 3072, 2550, 2670, 1686, 1326, 1292 707 cm⁻¹

m.p. 112-114 °C

การสังเคราะห์ methyl 4-iodobenzoate



ชั่ง 4-iodobenzoic acid จำนวน 20.0000 g (0.081 mol) ละลายใน methanol (MeOH) ปริมาตร 100 ml เติม thionyl chloride (SOCl₂) ปริมาตร 4 ml (0.034 mol) reflux 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น สกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) และตามด้วย brine solution (50 ml) กำจัดน้ำในสารละลายด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออกจะได้ของแข็งสีขาวของ methyl 4-iodobenzoate (20.0124 g, 95%)

C₈H₇IO₂:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ = 7.81 (d, 2H, ArH, J = 8.39 Hz), 7.50 (d, 2H, ArH, J = 8.39) , 3.93 (s, 3H, OCH₃) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

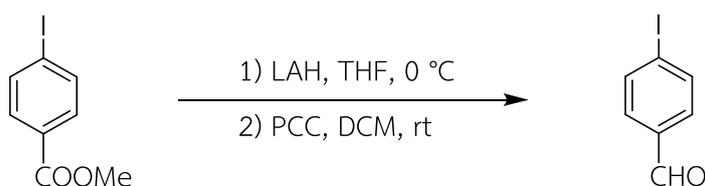
δ = 166.6 (C=O), 137.7 (2xCH), 131.0 (2xCH), 129.6 (Cq), 100.1 (Cq), 52.3 (OCH₃) ppm

IR (KBr):

ν_{\max} = 2947, 1712, 1585, 1437, 1285, 1273, 1106, 1006, 755 cm⁻¹

m.p. = 109-110 °C

การสังเคราะห์ 4-iodobenzaldehyde



ชั่ง methyl 4-iodobenzoate จำนวน 15.0000 g (56.809 mmol) ละลายด้วย dry tetrahydrofuran (THF) ปริมาตร 30 ml ลงใน flask ใบแรกและชั่ง lithium aluminium hydride (LAH) จำนวน 2.8700 g (56.809 mmol) เติม dry THF ปริมาตร 5 ml ภายใต้ N₂ ที่อุณหภูมิ 0 °C ลงใน flask ใบที่สอง แล้วดูดสารละลายจาก flask ใบแรกเติมลงใน flask ใบที่สองอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิ 0 °C หลังจากนั้น stir ที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมง กำจัด LAH ที่เหลือจาก reaction ด้วย MeOH แล้วเทสารที่ได้ลงใน ice bath อย่างช้าๆ สกัดด้วย DCM (3x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (3x50 ml) และล้างด้วย brine solution 50 ml กำจัดน้ำในสารละลายด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออกได้ oil ใส ของ (4-iodophenyl) methanol นำ oil ใสละลายด้วย DCM ปริมาตร 100 ml เติม pyridinium chlorochromate (PCC) จำนวน 10.3180 g (44.088 mmol) stir ที่อุณหภูมิห้อง 3 ชั่วโมง กรองผ่าน silica นำสารละลายที่ได้ไประเหยเอาตัวทำละลายออกแยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography

ด้วย EtOAc : hexane อัตราส่วน 10 : 90 ได้ของแข็งสีเหลืองอ่อนของ 4-iodobenzaldehyde (6.5760 g, 64%)

C₇H₅IO:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ = 10.00 (s, 1H, CHO) , 7.92 (d, 2H, ArH, J = 8.35) , 7.60 (d, 2H, ArH, J = 8.35 Hz)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

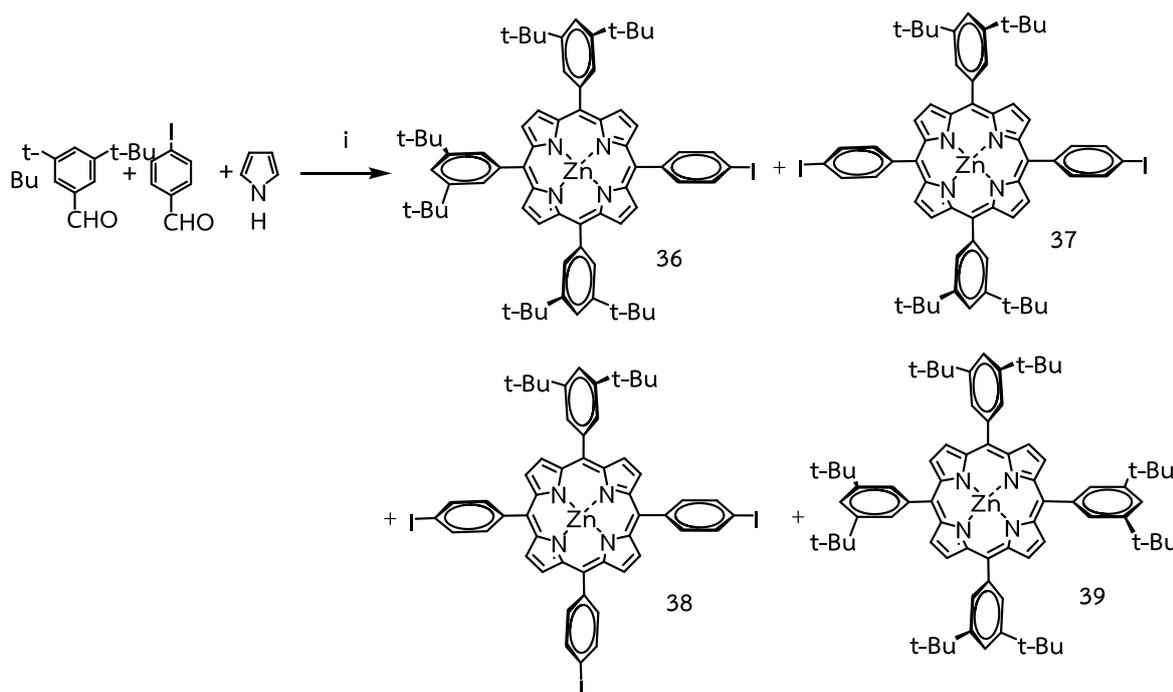
δ = 191.4 (C=O), 138.4 (2xCH), 130.8 (2xCH), 102.8 (Cq) ppm

IR(KBr)

ν_{max} = 2826, 1686, 1582, 1379, 1204, 1006, 833, 804 cm⁻¹

m.p. = 109-110 °C

การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-iodophenyl)porphyrinato]zinc(II) 36, [10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,15-bis(4-iodophenyl) porphyrinato]zinc(II) 37, [20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,10,15-tri(4-iodophenyl)porphyrinato] zinc(II) 38 และ [5,10,15,20-tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) 39



i) Zn(OAc)₂·2H₂O, propionic acid, rt, 10 h, reflux, 2 h

นำ 4-iodobenzaldehyde จำนวน 0.8126 g (3.504 mmol), 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde จำนวน 2.2927 g (10.510 mmol) และ zinc acetate dihydrate จำนวน 1.1532 g (5.254 mmol) ละลายใน propionic acid ปริมาตร 70 ml แล้ว stir ที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที เติม pyrrole ปริมาตร 0.9723 ml (14.014 mmol) stir ที่อุณหภูมิห้อง 10 ชั่วโมง reflux 2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลากลับเอา propionic acid ออก เติม sodium hydrogen carbonate จนมีฤทธิ์เป็นกลาง แล้วสกัดด้วย dichloromethane (DCM) (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) และล้างด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย

sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography โดยใช้สารละลายผสม DCM และ hexane อัตราส่วน 20 : 80 เป็นตัวชะ ได้ของแข็งสีม่วงของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-iodophenyl)porphyrinato]zinc(II) (**36**, 0.2399 g, 6%), [10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,15-bis(4-iodophenyl)porphyrinato] zinc(II) (**37**, 0.3104 g, 8%), [20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,10,15-tri(4-iodophenyl)porphyrinato]zinc(II) (**38**, 0.1248 g, 3%) และ [5,10,15,20-tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl) porphyrinato] zinc(II) (**39**, 0.2409 g, 5%)

$C_{68}H_{75}I_4N_4Zn$: **36**

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 9.04 (s, 6H, ArH), 8.96 (d, 2H, ArH, J = 4.67 Hz), 8.12 (s, 6H, ArH), 8.09 (s, 2H, ArH), 8.00 (d, 2H, ArH, J = 8.12 Hz), 7.83 (s, 3H, ArH), 1.56 (s, 54H, 18xCH₃) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ = 150.6 (Cq), 150.5 (Cq), 150.4 (Cq), 149.7 (Cq), 148.61 (Cq), 148.57 (Cq), 142.7 (Cq), 141.8 (Cq), 136.0 (CH), 135.7 (CH), 132.5 (CH), 132.4 (CH), 132.3 (CH), 131.4 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 122.8 (Cq), 122.6 (Cq), 120.9 (CH), 119.0 (Cq), 93.7 (Cq), 35.1 (C(CH₃)₃), 31.8 (CH₃) ppm

IR (KBr):

ν_{max} = 3373, 2955, 1593, 1474, 1392, 1248, 933, 799 cm^{-1}

m.p. >250 °C

$C_{60}H_{58}I_2N_4Zn$: **37**:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 9.05 (d, 8H, ArH, J = 25.68 Hz), 8.11 (s, 8H, ArH), 7.98 (d, 2H, ArH, J = 7.66 Hz), 7.83 (s, 2H, ArH), 1.55 (s, 36H, 12xCH₃) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ = 150.7 (Cq), 150.6 (Cq), 149.9 (Cq), 149.7 (Cq), 148.6 (Cq), 142.5 (Cq), 141.6 (Cq), 136.0 (CH), 135.7 (CH), 132.7 (CH), 132.5 (CH), 131.7 (Cq), 131.5 (CH), 129.7 (CH), 123.1 (Cq), 120.9 (CH), 119.3 (Cq), 93.8 (Cq), 35.0 (Cq), 31.8 (CH₃) ppm

IR (KBr):

ν_{max} = 3448, 2962, 1593, 1481, 1362, 1246, 1000, 799 cm^{-1}

m.p. >250 °C

$C_{52}H_{41}I_3N_4Zn$: **38**:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 9.03 (d, 2H, H, J = 4.69 Hz), 8.98-8.94 (m, 6H, ArH), 8.10 (d, 9H, ArH, J = 7.156 Hz), 7.95 (d, 6H, ArH, J = 8.124), 1.55 (s, 18H, 2xCH₃), ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ = 150.7 (Cq), 149.94 (Cq), 149.97 (Cq), 149.8 (Cq), 148.7 (Cq), 142.4 (Cq), 142.3 (Cq), 141.5 (Cq), 136.0 (CH), 135.7 (CH), 132.8 (CH), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 131.7 (CH), 129.9 (CH), 123.4 (Cq), 121.0 (CH), 119.8 (Cq), 93.9 (Cq), 35.1 (Cq), 31.8 (CH₃) ppm

$$\nu_{\max} = 3448, 2960, 1591, 1479, 1362, 1246, 900, 797 \text{ cm}^{-1}$$

m.p. >250 °C

C₇₆H₉₂N₄Zn: **39**

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

$$\delta = 9.15 \text{ (s, 8H, ArH)}, 8.24 \text{ (s, 8H, ArH)}, 7.91 \text{ (s, 4H, ArH)}, 1.65 \text{ (s, 72H, 24xCH}_3\text{)}$$

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

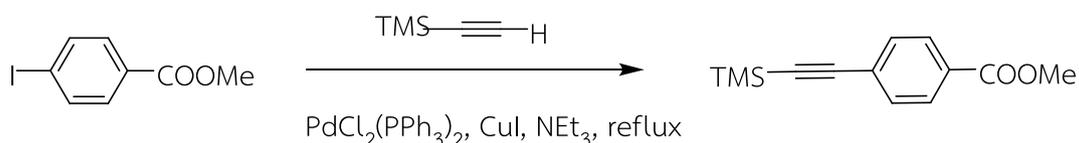
$$\delta = 150.4 \text{ (Cq)}, 148.5 \text{ (Cq)}, 141.9 \text{ (Cq)}, 132.1 \text{ (CH)}, 129.6 \text{ (CH)}, 122.3 \text{ (Cq)}, 120.8 \text{ (CH)}, 35.1 \text{ (C(CH}_3\text{)}_3\text{)}, 31.8 \text{ (CH}_3\text{) ppm}$$

IR (KBr):

$$\nu_{\max} = 3358, 2962, 1593, 1477, 1362, 1243, 930, 803 \text{ cm}^{-1}$$

m.p. >250 °

การสังเคราะห์ methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate



ซึ่ง methyl 4-iodobenzoate จำนวน 4.000 g (15.149 mmol) เติม PdCl₂(PPh₃)₂ จำนวน 0.5320 g (0.757 mmol) และ CuI จำนวน 0.1442 g (0.757 mmol) นำไป degas แล้วเติม NEt₃ ปริมาตร 50 ml แล้วเติม trimethylsilylacetylene ปริมาตร 2.79 ml (18.179 mmol) นำไป degas แล้วทำการ reflux ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง สกัดด้วย DCM (2x50 ml) และล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) แล้วตามด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก ตกผลึกด้วย MeOH ได้ผลึกสีขาวของ methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate (3.1500 g, 90%)

C₁₃H₁₆O₂Si:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

$$\delta = 8.00 \text{ (d, 2H, ArH, } J = 8.00 \text{ Hz)}, 7.60 \text{ (d, 2H, ArH, } J = 8.2 \text{ Hz)}, 3.92 \text{ (s, 3H, OCH}_3\text{)}, 0.26 \text{ (s, 9H, Si(CH}_3\text{)}_3\text{) ppm}$$

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

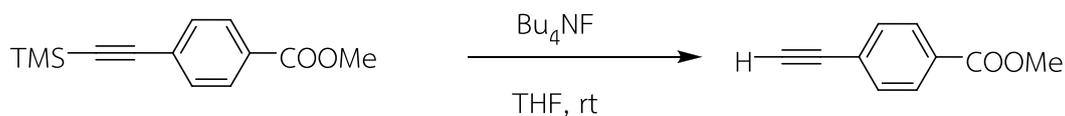
$$\delta = 166.6 \text{ (C=O)}, 131.9 \text{ (2xCH)}, 129.7 \text{ (Cq)}, 129.4 \text{ (2xCH)}, 127.8 \text{ (Cq)}, 104.0 \text{ (Cq)}, 97.7 \text{ (CSi(CH}_3\text{)}_3\text{)}, 52.2 \text{ (OCH}_3\text{)}, 0.17 \text{ (Si(CH}_3\text{)}_3\text{) ppm}$$

IR (KBr):

$$\nu_{\max} = 2959, 2160, 1720, 1603, 1443, 1278, 1246, 1110, 859, 841, 771, 696 \text{ cm}^{-1}$$

m.p. = 50-52 °C

การสังเคราะห์ methyl 4-ethynylbenzoate



นำ methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate จำนวน 1.3500 g (5.813 mmol) เติม Bu_4NF , 1M solution ใน THF จำนวน 1.5200 g (5.813 mmol) stir ทิ้งไว้ 5 นาที ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น สกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (50 ml) แล้วตามด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไป กำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วย เทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม EtOAc และ hexane อัตราส่วน 10 : 90 เป็นตัว ชะได้ของแข็งสีน้ำตาลอ่อนของ methyl 4-ethynylbenzoate (0.9100 g, 98%)

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

δ = 8.00 (d, 2H, ArH, J = 8.2 Hz), 7.55 (d, 2H, ArH, J = 8.2 Hz), 3.92 (s, 3H, CH_3), 3.25 (s, 1H, CH) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

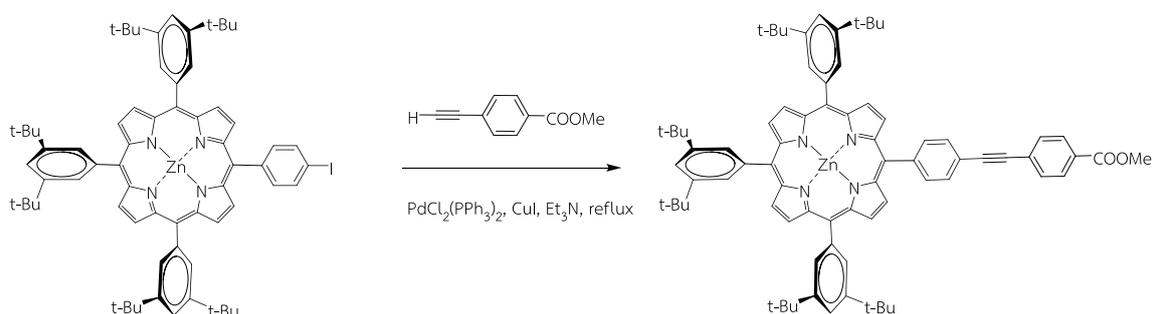
δ = 166.4 (C=O), 132.1 (2xCH), 130.2 (Cq), 129.4 (2xCH), 126.8 (Cq), 82.8 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 80.0 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 52.3 (OCH_3) ppm

IR (KBr):

m.p. = 86 °C

ν_{max} = 3244, 2951, 2103, 1703, 1606, 1423, 1279, 1174, 1109, 860, 773 cm^{-1}

การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)



นำสาร **36** จำนวน 0.1765 g (0.155 mmol), methyl 4-ethynylbenzoate จำนวน 0.0740 g (0.464 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ จำนวน 0.0108 g (0.016 mmol) และ CuI จำนวน 0.0030g (0.016 mmol) ละลายด้วย THF : NEt_3 (2 : 1) ทำการ degas แล้ว reflux ภายใต้ nitrogen gas ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น นำสารละลายผสมไปสกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) แล้วตามด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม DCM และ hexane

อัตราส่วน 40 : 60 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีม่วงของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl) phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) (0.0870 g, 51%)

$C_{78}H_{82}N_4O_2Zn$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 9.02 (s, 6H, ArH), 8.97 (s, 2H, ArH), 8.27 (d, 2H, ArH, J = 6.30 Hz), 8.11 (s, 8H, ArH), 7.96 (d, 2H, ArH, J = 6.30 Hz), 7.81 (s, 3H, ArH), 7.74 (d, 2H, ArH, J = 7.72 Hz), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 1.55 (s, 54H, 18xCH₃) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

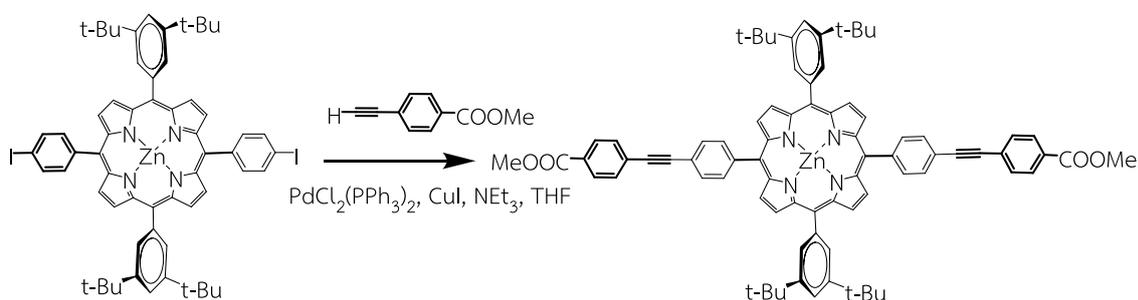
δ = 166.6 (C=O), 150.5 (Cq), 149.8 (Cq), 148.6 (Cq), 143.8 (Cq), 141.8 (Cq), 134.5 (CH), 132.4 (CH), 132.2 (Cq), 131.7 (CH), 131.4 (CH), 129.9 (CH), 129.6 (CH), 128.1 (Cq), 122.6 (Cq), 121.9 (Cq), 120.9 (CH), 119.6 (Cq), 92.6 (C≡C), 89.6 (C≡C), 52.2 (OCH₃), 35.07 (3xCq), 31.8 (18xCH₃) ppm

IR (KBr):

ν_{max} = 2947, 2208, 1809, 1720, 1589, 1474, 1362, 1276, 1246, 1104, 1000, 795 cm^{-1}

m.p. >250 °C

การสังเคราะห์ [10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,15-bis(4-(2-(4-(methoxycarbonyl) phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc (II)



นำสาร **37** จำนวน 0.5159 g (0.447 mmol), methyl 4-ethynylbenzoate จำนวน 0.2863 g (1.788 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ จำนวน 0.0157 g (0.022 mmol) และ CuI จำนวน 0.0040 g (0.022 mmol) ละลายสารด้วย NEt_3 : THF (1 : 1) และ degas แล้ว reflux ภายใต้ nitrogen gas ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น นำสารละลายผสมไปสกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) แล้วตามด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออกแยกสารให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography โดยใช้สารละลายผสม DCM และ hexane อัตราส่วน 40 : 60 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีม่วงของ [10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,15-bis(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl) phenyl)porphyrinato]zinc (II) (0.2293 g, 42%)

$C_{80}H_{72}N_4O_4Zn$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 9.02 (d, 8H, ArH, J = 14.85 Hz), 8.26 (d, 4H, ArH, J = 7.76 Hz), 8.11 (s, 4H, ArH), 8.08 (d, 2H, ArH, J = 4.023 Hz), 8.06 (d, 2H, ArH, J = 3.79), 7.97 (d, 4H, ArH, J = 7.76 Hz), 7.82 (s, 2H, ArH), 7.73 (d, 4H, ArH, J = 7.00 Hz), 3.93 (s, 6H, 2xOCH₃), 1.55 (s, 36H, 12xCH₃) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

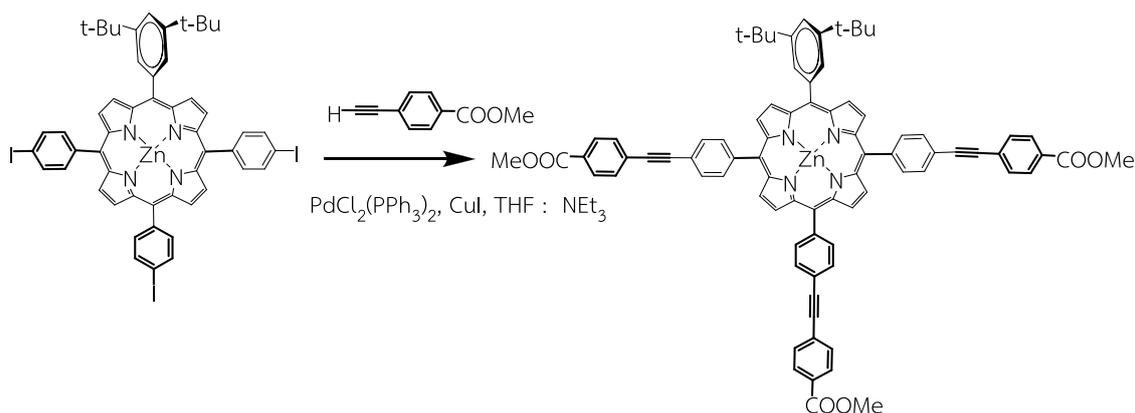
δ = 166.7 (C=O), 150.7 (Cq), 150.5 (Cq), 149.9 (Cq), 149.8 (Cq), 148.6 (Cq), 143.6 (Cq), 141.7 (Cq), 134.5 (CH), 132.7 (CH), 132.5 (CH), 131.8 (CH), 131.6 (CH), 131.5 (CH), 130.0 (CH), 129.6 (CH), 128.1 (Cq), 123.1 (Cq), 122.0 (Cq), 121.0 (CH), 119.8 (Cq), 92.5 (C≡C), 89.7 (C≡C), 52.2 (OCH₃), 35.1 (Cq), 31.8 (12xCH₃) ppm

IR (KBr):

ν_{\max} = 2947, 2208, 1724, 1593, 1489, 1272, 996 cm⁻¹

m.p. >250 °C

การสังเคราะห์ [20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,10,15-tri(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)



นำสาร **38** จำนวน 0.2500 g (0.214 mmol), methyl 4-ethynylbenzoate จำนวน 0.206 g (1.284 mmol), PdCl₃(PPh₃)₂ จำนวน 0.0075 g (0.011 mmol) และ CuI จำนวน 0.0020 g (0.011 mmol) ละลายสารด้วย THF : NEt₃ (1 : 1) stir และ degas แล้ว reflux ภายใต้ N₂ ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น สกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) แล้วตามด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม DCM และ hexane อัตราส่วน 40 : 60 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีม่วงของ [20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,10,15-tri(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) (0.1212 g, 45%)

C₈₂H₆₂N₄O₆Zn:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ = 9.05 (d, 2H, ArH, J = 4.614 Hz), 8.95 (m, 6H, ArH), 8.25 (d, 6H, ArH, J = 7.71 Hz), 8.09 (d, 6H, ArH, J = 5.271 Hz), 8.06 (s, 2H, ArH), 7.96 (d, 6H, ArH, J = 7.71 Hz), 7.83 (s, 1H, ArH), 7.74 (d, 6H, ArH, J = 8.02 Hz), 3.93 (s, 9H, 3xOCH₃), 1.55 (s, 18H, 6xCH₃) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

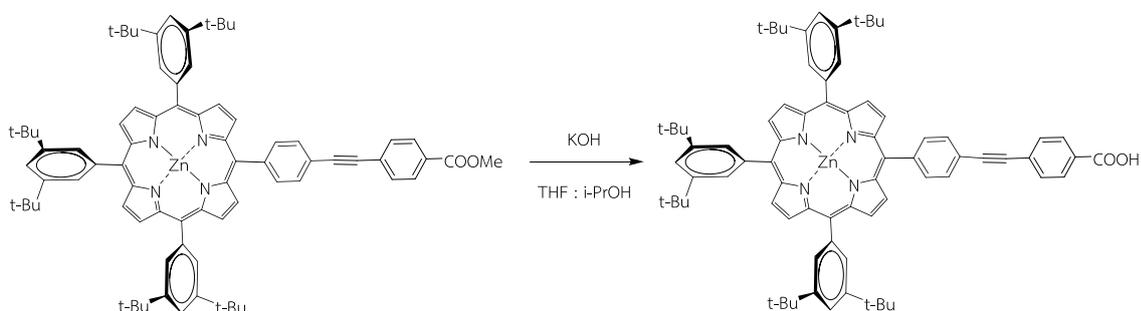
δ = 166.6 (C=O), 150.7 (Cq), 149.9 (Cq), 149.8 (Cq), 148.7 (Cq), 143.5 (Cq), 141.5 (Cq), 134.5 (CH), 132.8 (CH), 131.97 (CH), 131.8 (CH), 131.7 (CH) 131.6 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 128.0 (Cq), 123.3 (Cq), 122.1 (Cq), 121.0 (CH), 120.3 (Cq), 120.1 (Cq), 92.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 89.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 52.2 ($3\times\text{OCH}_3$), 35.1 (Cq), 31.8 ($6\times\text{CH}_3$) ppm

IR (KBr):

ν_{max} = 2947, 2216, 1724, 1600, 1433, 1272, 1104, 996, 765 cm^{-1}

m.p. >250 $^\circ\text{C}$

การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-tert-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง [10,15,20-tri(3,5-di-tert-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) จำนวน 0.0834 g (0.075 mmol) ละลายด้วย THF : isopropanol (1 : 1) 20 ml เติม สารละลาย KOH 2M ปริมาตร 5 ml, reflux 1 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น นำสารละลายผสมไปสกัดด้วย DCM (2×30 ml) ล้างด้วยน้ำ (2×30 ml) แล้วตามด้วย brine solution (2×30 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม MeOH, DCM และ hexane อัตราส่วน 5 : 35 : 60 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีม่วงของ [10,15,20-tri(3,5-di-tert-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) (0.0800 g, 92%)

$\text{C}_{77}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3):

δ = 9.04 (s, 6H, ArH), 8.99 (s, 2H, ArH), 8.30 (d, 2H, ArH, J = 7.05 Hz), 8.18 (d, 2H, ArH, J = 7.75 Hz), 8.12 (s, 6H, ArH), 7.98 (d, 2H, ArH, J = 7.05 Hz), 7.82 (s, 3H, ArH), 7.78 (s, 2H, ArH), 1.55 (s, 54H, $18\times\text{CH}_3$) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

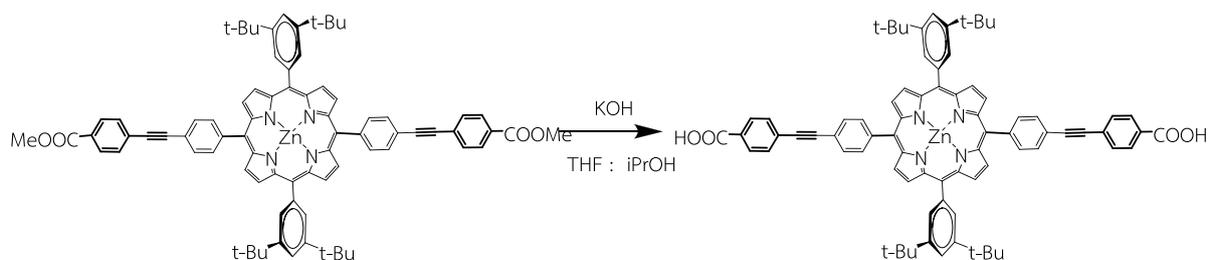
δ = 170.4 (C=O), 150.5 (Cq), 149.7 (Cq), 148.6 (Cq), 143.9 (Cq), 141.8 (Cq), 134.5 (CH), 132.5 (CH), 132.4 (CH), 131.2 (Cq), 131.7 (CH), 131.4 (CH), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 129.0 (Cq), 128.6 (Cq), 122.6 (Cq), 121.8 (Cq), 120.9 (CH), 119.5 (Cq), 93.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 89.48 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 35.41 (Cq), 35.0 (Cq), 31.8 ($18\times\text{CH}_3$) ppm

IR (KBr):

$$\nu_{\max} = 2957, 1737, 1592, 1475, 1362, 1001, 795, 714 \text{ cm}^{-1}$$

m.p. >250 °C

การสังเคราะห์ [10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,15-bis(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง [10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,15-bis(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) จำนวน 0.1000 g (0.082 mmol) ละลายด้วย THF:isopropanol (1:1) ปริมาตร 20 ml เติมสารละลาย KOH 2M ปริมาตร 5 ml reflux 1 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น นำสารละลายผสมไปสกัดด้วย DCM (2x30 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x30 ml) ตามด้วย brine solution (30 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography โดยใช้สารละลายผสม MeOH, DCM และ hexane อัตราส่วน 5:35:60 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีม่วงของ [10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,15-bis(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) (0.0825 g, 97%)

$C_{78}H_{68}N_4O_4Zn$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 9.04 (d, 8H, ArH, J = 14.02 Hz), 8.27 (d, 4H, ArH, J = 7.05 Hz), 8.19 (d, 4H, ArH, J = 7.61 Hz), 8.10 (s, 4H, ArH), 7.98 (d, 4H, ArH, J = 7.05 Hz), 7.82 (s, 4H, ArH), 7.78 (s, 2H, ArH), 1.55 (s, 36H, 12xCH₃) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

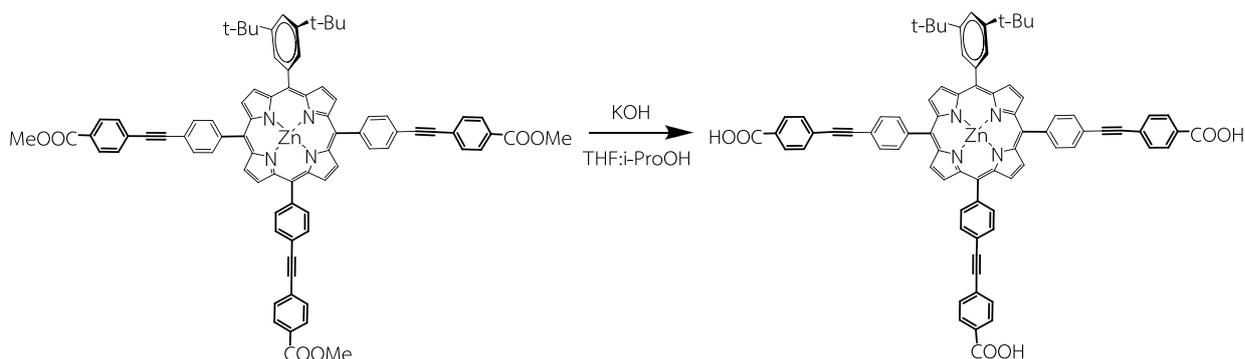
δ = 170.3 (C=O), 150.7 (Cq), 150.5 (Cq), 149.9 (Cq), 149.7 (Cq), 148.6 (Cq), 143.7 (Cq), 141.7 (Cq), 134.5 (CH), 132.7 (CH), 132.5 (CH), 131.8 (CH), 131.7 (CH), 130.3 (CH), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 129.0 (Cq), 128.6 (Cq), 123.1 (Cq), 121.9 (Cq), 120.9 (CH), 119.8 (Cq), 98.0 (C≡C), 89.6 (C≡C), 35.0 (Cq), 31.8 (CH₃) ppm

IR (KBr):

$$\nu_{\max} = 2955, 2544, 2208, 1686, 1600, 1421, 996, 795, 717 \text{ cm}^{-1}$$

m.p. >250 °C

การสังเคราะห์ [20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,10,15-(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง [20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,10,15-tri(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) จำนวน 0.0800 g (0.063 mmol) ละลายด้วย i-PrOH : THF , (1 : 1) ปริมาตร 20 ml เติมสารละลาย KOH 2M ปริมาตร 5 ml reflux 1 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น สกัดด้วย DCM (2x30 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x30 ml) แล้วตามด้วย brine solution (30 ml) นำขึ้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม MeOH, DCM และ hexane อัตราส่วน 5:35:60 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีม่วงของ [20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,10,15-(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) (0.0800 g, 98%)

$C_{79}H_{56}N_4O_6Zn$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 8.89 (s, 2H, ArH), 8.85 (s, 6H, ArH), 8.18 (d, 6H, ArH, J = 7.41 Hz), 8.05 (d, 6H, ArH), 8.02 (s, 2H, ArH), 7.87 (d, 6H, ArH, J = 7.41 Hz), 7.73 (s, 1H, ArH), 7.69 (d, 6H, ArH, J = 7.88 Hz), 1.55 (s, 18H, 6xCH₃) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

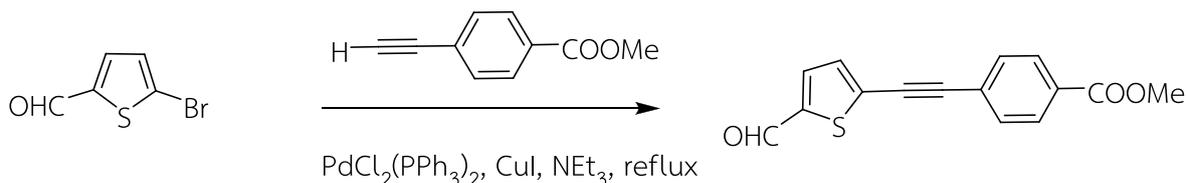
δ = 164.3 (C=O), 146.5 (Cq), 145.8 (Cq), 145.7 (Cq), 145.6 (Cq), 144.5 (Cq), 140.1 (Cq), 138.1 (Cq), 130.6 (CH), 128.4 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 125.9 (Cq), 125.8 (CH), 125.8 (CH), 124.1 (Cq), 118.8 (Cq), 117.7 (Cq), 116.7 (CH), 115.8 (Cq), 115.7 (Cq), 88.4 (C≡C), 85.6 (C≡C), 31.0 (Cq), 27.7(6xCH₃) ppm

IR (KBr):

ν_{max} = 2954, 2210, 1689, 1600, 1487, 1274, 1173, 994, 856, 796, 714 cm^{-1}

m.p. >250 °C

การสังเคราะห์ methyl 4-(2-(5-formylthiophen-2-yl)ethynyl)benzoate



ชั่ง methyl 4-ethynylbenzoate จำนวน 0.2050 g (1.279 mmol) เติม $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ จำนวน 0.0448 g (0.064 mmol) และ CuI จำนวน 0.0122 g (0.0634 mmol) แล้วเติม THF และ NEt_3 ปริมาตร 20 และ 10 ml ตามลำดับ นำไป degas จากนั้นเติม 5-bromo-2-thiophenecarbaldehyde ปริมาตร 0.152 ml (1.279 mmol) แล้วทำการ reflux ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง สกัดด้วย DCM (2x50 ml) และล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) แล้วตามด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม EtOAc และ hexane อัตราส่วน 1:9 เป็นตัวชะ ได้ผลึกสีเหลืองอ่อนของ methyl 4-(2-(5-formylthiophen-2-yl)ethynyl)benzoate (0.3228 g, 93%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$:

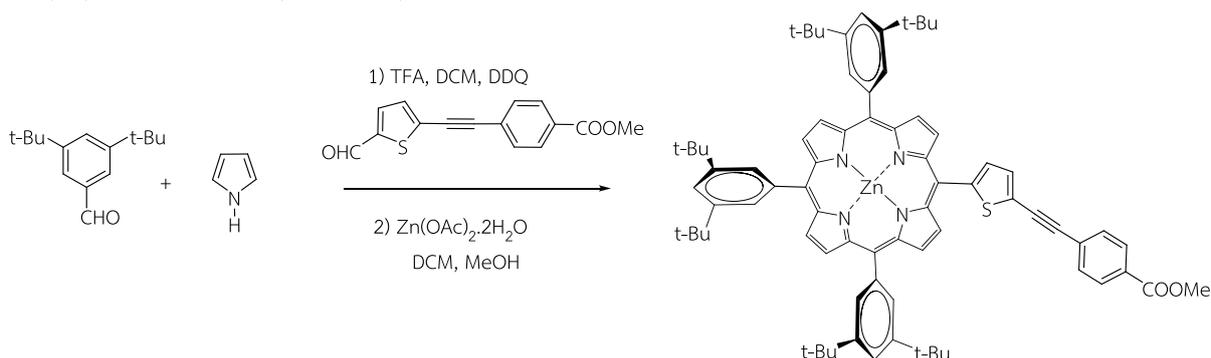
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

$\delta = 9.89$ (s, 1H, -CHO), 8.05 (d, 2H, PhH, $J = 8.39$ Hz), 7.69 (d, 1H, ArH, $J = 3.93$ Hz), 7.61 (d, 2H, PhH, $J = 8.40$ Hz), 7.36 (d, 1H, ArH, $J = 3.93$ Hz), 3.94 (s, 3H, OCH_3), ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 182.4$ (C=O), 166.3 (Cq), 144.4 (Cq), 135.9 (CH), 133.1 (CH), 132.0 (Cq), 131.6 (2xCH), 130.4 (Cq), 129.6 (2xCH), 126.4 (Cq), 96.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 84.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 52.4 (OCH_3) ppm

การสังเคราะห์ 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II)



นำ methyl 4-(2-(5-formylthiophen-2-yl)ethynyl)benzoate จำนวน 1.0094 g (3.738 mmol), 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde จำนวน 2.2895 g (11.203 mmol) ละลายใน DCM ปริมาตร 100 ml แล้วเติม pyrrole ปริมาตร 1.044 ml (14.937 mmol) นำไป degas จากนั้นเติม TFA ปริมาตร 0.277 ml (3.734 mmol) แล้ว stir ที่อุณหภูมิห้องตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง จากนั้นเติม DDQ จำนวน 1.2716 g (5.602 mmol) แล้ว stir ต่ออีก 1 ชั่วโมง เติมน้ำ 100 ml แล้วสกัดด้วย dichloromethane (DCM) (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) และล้างด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate

anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แล้วนำของแข็งที่ได้ละลายใน DCM : MeOH ปริมาตร 45 : 5 ml แล้วเติม zinc acetate dihydrate จำนวน 1.2300 g (5.601 mmol) แล้ว reflux ตั้งทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง ระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography โดยใช้สารละลายผสม DCM และ hexane อัตราส่วน 40:60 เป็นตัวชะ ได้ของแข็งสีม่วงของ 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato] zinc(II) (0.2050 g, 5%)

$C_{76}H_{80}N_4O_2SZn$;

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

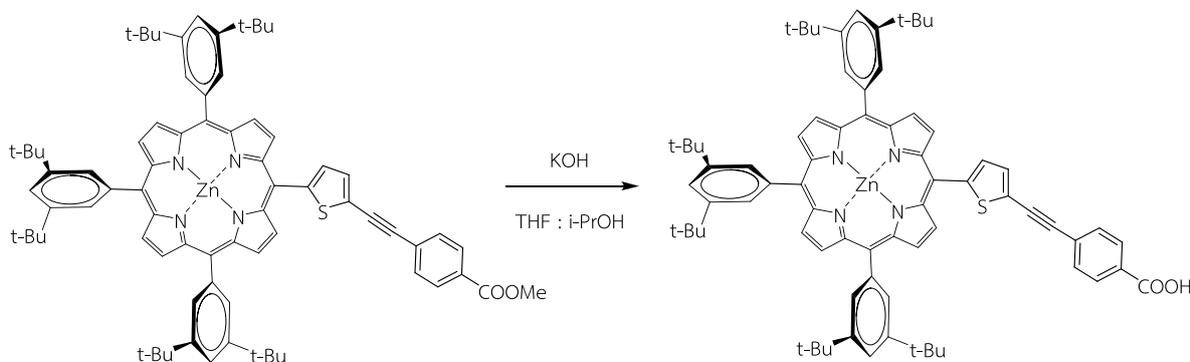
δ = 9.23 (d, 2H, ArH, J = 4.61 Hz), 9.04 (m, 6H, ArH), 8.11 (s, 6H, ArH), 8.04 (d, 2H, ArH, J = 8.07 Hz), 7.84 (m, 4H, ArH), 7.71 (m, 2H, ArH), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 1.55 (s, 54H, 18x CH_3) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ = 166.5 (C=O), 150.8 (Cq), 150.4 (Cq), 150.3 (Cq), 148.64 (Cq), 148.59 (Cq), 147.0 (Cq), 141.7 (Cq), 133.3 (CH), 132.8 (CH), 132.5 (CH), 132.2 (CH), 131.7 (CH), 131.3 (CH), 131.2(CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 127.8 (Cq), 124.4 (Cq), 123.7 (Cq), 123.2 (Cq) , 120.9 (CH), 109.7 (Cq), 93.1 ($C\equiv C$), 86.0 ($C\equiv C$), 52.2 (OCH_3) 35.1 ($C(CH_3)_3$), 31.8 (CH_3) ppm

m.p. >250 °C

การสังเคราะห์ 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl) thiophen-2-yl)porphyrinato] zinc(II) จำนวน 0.2004 g (0.112 mmol) ละลายด้วย THF : isopropanol (1 : 1) 20 ml เติม สารละลาย KOH จำนวน 0.0063 g (0.112 mmol), reflux 1 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น นำสารละลายผสมไปสกัดด้วย DCM (2x30 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x30 ml) แล้วตามด้วย brine solution (2x30 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม MeOH, DCM และ hexane อัตราส่วน 5:35:60 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีม่วงของ 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (0.1924 g, 95%)

$C_{75}H_{78}N_4O_2SZn$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

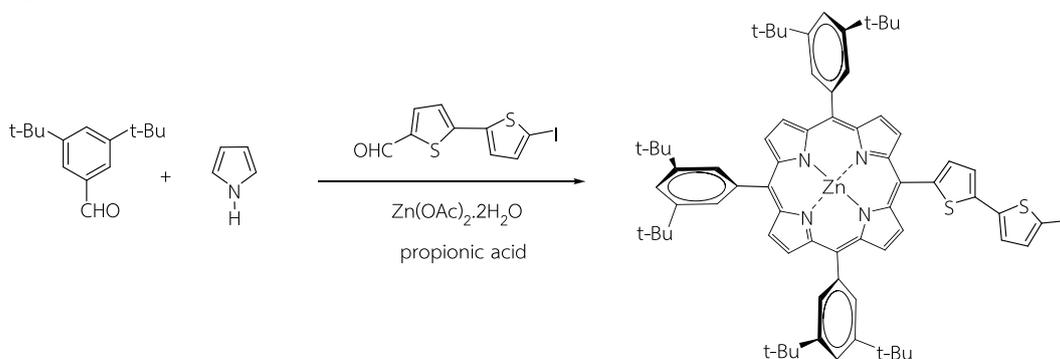
δ = 9.25 (d, 2H, ArH, J = 4.68 Hz), 9.06 (m, 6H, ArH), 8.11 (m, 8H, ArH), 7.88 (d, 1H, ArH, J = 3.49 Hz), 7.84 (s, 3H, ArH), 7.75 (m, 3H, ArH), 1.55 (s, 54H, $18 \times CH_3$) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ = 170.7 (C=O), 150.8 (Cq), 150.5 (Cq), 150.3 (Cq), 148.7 (Cq), 148.6 (Cq), 147.1 (Cq), 141.7 (Cq), 133.4 (CH), 132.9 (CH), 132.6 (CH), 132.2 (CH), 131.9 (CH), 131.4 (CH), 131.2 (CH), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 128.7 (Cq), 128.6 (Cq), 124.3 (Cq), 123.7 (Cq), 123.1 (Cq), 120.9 (CH), 109.7 (Cq), 93.1 ($C \equiv C$), 86.6 ($C \equiv C$), 35.1 (Cq), 31.8 ($18 \times CH_3$) ppm

m.p. >250 °C

การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-iodothiophen-2-yl)thiophen-2-yl) porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง 5-(5-iodothiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde จำนวน 1.0000 g (3.125 mmol), 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde จำนวน 1.9619 g (8.999 mmol) และ zinc acetate dehydrate จำนวน 1.0536 g (4.800 mmol) ละลายใน propionic acid ปริมาตร 100 ml แล้ว stir ที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที เติม pyrrole ปริมาตร 0.90 ml (12.800 mmol) stir ที่อุณหภูมิห้อง 10 ชั่วโมง reflux 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กลับเอา propionic acid ออก แล้วเติม sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$) จนเป็นกลาง สกัดด้วย DCM (2×50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2×50 ml) และล้างด้วยน้ำเกลือ (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous (Na_2SO_4) กรองและระเหยตัวทำละลายออก แยกให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography โดยใช้สารละลายผสม DCM และ Hexane อัตราส่วน 20 : 80 เป็นตัวชะ ได้ของแข็งสีม่วงของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-iodothiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (0.2424 g, 6 %)

$C_{70}H_{75}I_2N_4S_2Zn$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 9.34 (d, 2H, ArH, J = 4.69 Hz), 9.10 (d, 2H, ArH, J = 4.70 Hz), 9.08 (s, 4H, ArH), 8.17 (d, 6H, ArH, J = 1.60 Hz), 7.87 (s, 4H, ArH), 7.53 (d, 1H, ArH, J = 3.50 Hz), 7.25 (d, 1H, ArH, J = 3.71 Hz), 7.07 (d, 1H, ArH, J = 3.71 Hz), 1.59 (s, 54H, $18 \times CH_3$) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

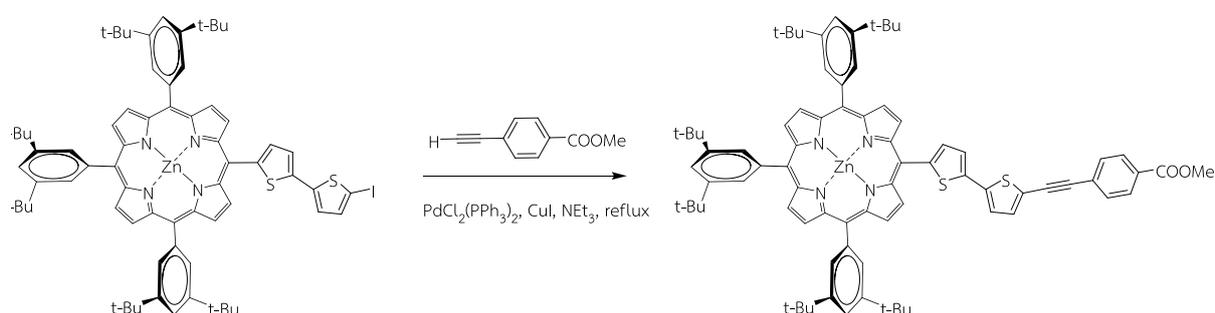
δ = 150.98 (Cq), 150.80 (Cq), 150.57 (Cq), 150.34 (Cq), 148.68 (Cq), 148.63 (Cq), 143.66 (Cq), 143.52 (Cq), 141.77 (Cq), 141.75 (Cq), 138.13 (Cq), 137.85 (CH), 133.92 (CH), 132.83 (CH), 132.54 (CH), 132.22 (CH), 131.37 (CH), 129.75 (CH), 129.63 (CH), 125.10 (CH), 123.63 (Cq), 123.20 (CH), 123.01 (Cq), 120.94 (CH), 110.38 (Cq), 35.12 (Cq), 31.83 (CH₃) ppm

IR (KBr)

ν_{\max} = 3410, 2959, 1617, 1225, 1000, 794 cm⁻¹

m.p. > 200 °C

การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-iodothiophen-2-yl)thiophen-2-yl) porphyrinato] zinc(II) จำนวน 0.0700 g (0.0569 mmol), methy 4-ethynylbenzoate จำนวน 0.0273 g (0.1707 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ จำนวน 0.0020 g (0.0028 mmol) และ CuI จำนวน 0.0005 g (0.0028 mmol) ละลายด้วย THF : NEt₃ (1 : 1) degas แล้ว reflux ภายใต้ nitrogen gas 24 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น เมื่อสารตั้งต้นหมดนําสารละลายไปสกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) และล้างด้วยน้ำเกลือ (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยตัว ทำละลายออกแยกให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography โดยใช้สารละลายผสม DCM และ Hexane อัตราส่วน 30 : 70 เป็นตัวชะ ได้ของแข็งสีม่วงของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (0.0523 g, 73%)

C₈₁H₈₆N₄O₂S₂Zn :

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) :

δ = 9.36 (d, 2H, ArH, J = 4.74 Hz), 9.12 (d, 2H, ArH, J = 4.74 Hz), 9.10 (s, 4H, ArH), 8.19 (s, 6H, ArH), 7.87 (m, 6H, ArH), 7.64 (d, 1H, ArH, J = 3.46 Hz), 7.58 (d, 2H, ArH, J = 8.18 Hz), 7.34 (s, 2H, ArH), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 1.61 (s, 54H, 18xCH₃) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) :

δ = 166.34 (C=O), 150.95 (Cq), 150.82 (Cq), 150.57 (Cq), 150.35 (Cq), 148.69 (Cq), 148.64 (Cq), 144.23 (Cq), 141.80 (Cq), 139.99 (Cq), 138.46 (Cq), 134.09 (CH), 133.76 (CH), 132.85 (CH), 132.55 (CH), 132.23 (CH), 131.34 (CH), 131.13 (CH), 129.78 (CH), 129.66 (CH), 129.48 (CH), 129.31 (Cq), 127.59 (Cq), 123.68 (CH), 123.49 (CH), 123.02 (Cq), 121.28 (Cq),

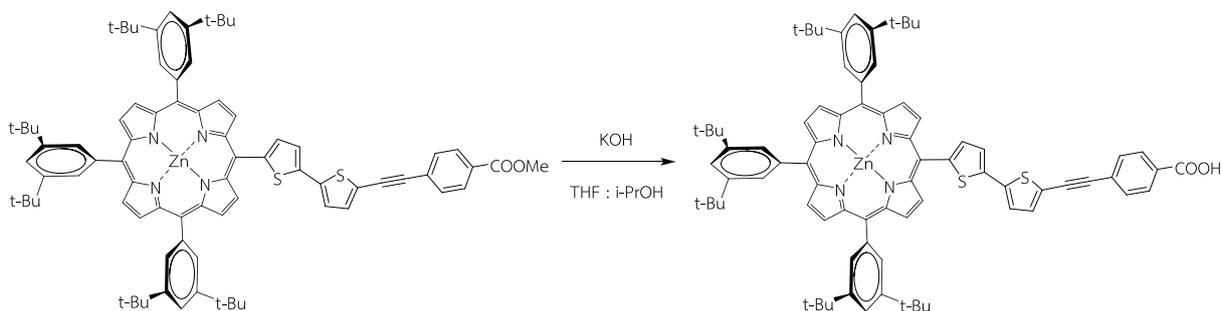
120.95 (CH), 110.28 (Cq), 93.66 (C \equiv C), 85.99 (C \equiv C), 52.13 (OCH₃), 35.13 (Cq), 31.85 (CH₃), ppm

IR (KBr)

$$\nu_{\max} = 3402, 2952, 2037, 1725, 1613, 1266, 1001, 794 \text{ cm}^{-1}$$

m.p. > 200 °C

การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) จำนวน 0.1000 g (0.078 mmol) ละลายด้วย THF : isopropanol (1 : 1) 20 ml เติม สารละลาย KOH 2M ปริมาตร 5 ml, reflux 1 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น นำสารละลายผสมไปสกัดด้วย DCM (2x30 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x30 ml) แล้วตามด้วย brine solution (2x30 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม MeOH, DCM และ hexane อัตราส่วน 5:35:60 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีม่วงของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato] zinc(II) (0.0969 g, 98%)

C₈₀H₈₄N₄O₂S₂Zn :

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

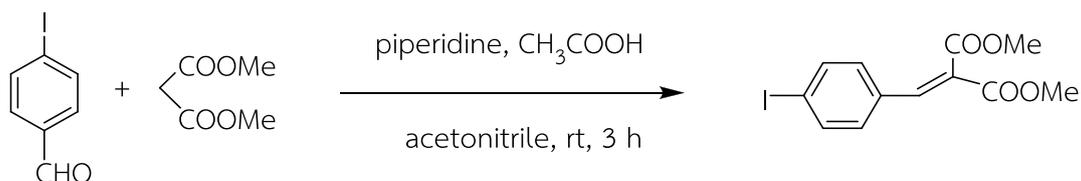
δ = 9.29 (d, 2H, ArH, J = 4.16 Hz), 9.02 (m, 6H, ArH), 8.10 (s, 8H, ArH), 7.81 (m, 4H, ArH), 7.63 (m, 3H, ArH), 7.35 (d, 2H, ArH, J = 6.46 Hz), 1.53 (s, 54H, 18xCH₃) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 150.9 (Cq), 150.7 (Cq), 150. (Cq), 150.3 (Cq), 148.61 (Cq) , 148.57 (Cq), 144.2 (Cq), 141.7 (Cq), 140.1 (Cq), 138.4 (Cq), 134.0 (CH), 133.8 (CH), 132.8 (CH), 132.5 (CH), 132.1 (CH), 131.3 (CH), 130.2 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 123.7 (CH), 123.6 (Cq), 123.5 (CH), 122.9 (Cq), 121.2 (Cq), 120.9 (CH), 110.2 (Cq), 93.7 (C \equiv C), 86.3 (C \equiv C), 35.0 (Cq), 31.8 (18xCH₃) ppm

m.p. >250 °C

การสังเคราะห์ dimethyl 2-(4-iodobenzylidene)malonate



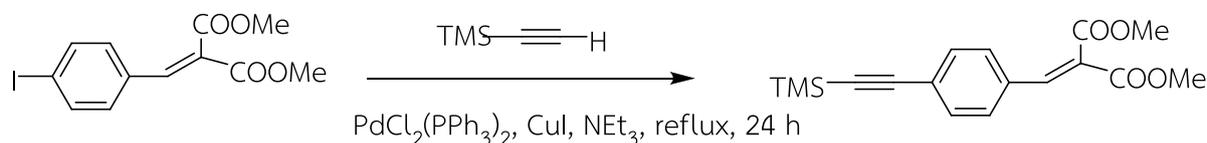
นำ 4-iodobenzaldehyde จำนวน 2.0000 g (8.622 mmol) และ dimethylmalonate จำนวน 2.8480 g (21.557 mmol) เติม piperidine ปริมาตร 0.15 ml (21.558 mmol), acetonitrile ปริมาตร 100 ml และเติม acetic acid ปริมาตร 0.029 ml (21.557 mmol) stir 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น สกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) แล้วล้างด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม ethyl acetate และ hexane อัตราส่วน 10 : 90 เป็นตัวชะ ได้ dimethyl 2-(4-(2-iodoethyl) benzylidene) malonate (2.8741 g, 96%)

$C_{12}H_{11}IO_4$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 7.74 (s, 1H, ArH), 7.46(d, 2H, ArH, J = 8.33 Hz), 7.35 (d, 2H, ArH, J = 8.33 Hz), 3.85, 3.83 (2s, 6H, 2xOCH₃) ppm

การสังเคราะห์ dimethyl 2-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzylidene)malonate



ชั่ง dimethyl 2-(4-(2-iodoethyl)benzylidene)malonate จำนวน 3.1921 g (9.220 mmol), bis(triphenylphosphine)palladium (II) dichloride ($PdCl_2(PPh_3)_2$) จำนวน 0.3235 g (0.461 mmol) และ copper (I) iodide (CuI) จำนวน 0.0878 g (0.461 mmol) แล้ว degas หลังจากนั้นเติม triethylamine (NEt_3) ปริมาตร 50 ml เติม trimethylsilylacetylene จำนวน 1.5 ml (11.063 mmol) นำไป degas แล้ว reflux ที่อุณหภูมิ 24 ชั่วโมง สกัดด้วย DCM (2x50 ml) และล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) ล้างด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม ethyl acetate และ hexane อัตราส่วน 10 : 90 เป็นตัวชะได้ oil สีเหลืองของ dimethyl 2-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzylidene)malonate (0.9604 g, 89%)

$C_{17}H_{20}O_4Si$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 7.73 (s, 1H, CH) , 7.4 (d, 2H, ArH, J = 8.33 Hz), 7.34 (d, 2H, ArH, J = 8.33 Hz), 3.85 และ 3.83 (2s, 6H, 2xOCH₃), 0.25 (s, 9H, (Si(CH₃)₃) ppm

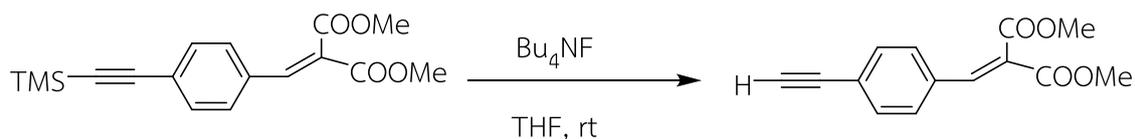
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

$\delta = 166.9$ (C=O), 164.3 (C=O), 141.9 (CH), 132.7 (Cq), 132.3 (2xCH), 129.2 (2xCH), 126.1 (Cq), 125.5 (Cq), 104.2 (Cq), 97.3 (Cq), 52.7 (2xOCH₃), 0.2 (Si(CH₃)₃), ppm

IR (KBr):

$$\nu_{\max} = 2955, 2157, 1731, 1627, 1436, 1261, 989, 762 \text{ cm}^{-1}$$

การสังเคราะห์ dimethyl 2-(4-ethynylbenzylidene)malonate



นำ dimethyl 2-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzylidene)malonate จำนวน 0.4000 g (1.2640 mmol) เติม tetrabutylammonium fluoride (Bu₄NF) จำนวน 1M solution ใน THF ปริมาตร 1.65 ml, 6.324 mmol stir ทิ้งไว้ 5 นาทีทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น สกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) แล้วตามด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม EtOAc และ hexane อัตราส่วน 10 : 90 เป็นตัวชะได้ของแข็งสีเหลืองของ dimethyl 2-(4-ethynylbenzylidene)malonate (0.3200 g, 98%)

C₁₄H₁₂O₄:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.74$ (s, 1H, CH), 7.53 (d, 2H, ArH, $J = 8.17$ Hz), 7.38 (d, 2H, ArH, $J = 8.17$ Hz), 3.86 และ 3.85 (2s, 6H, 2xOCH₃), 3.20 (s, 1H, C≡CH) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

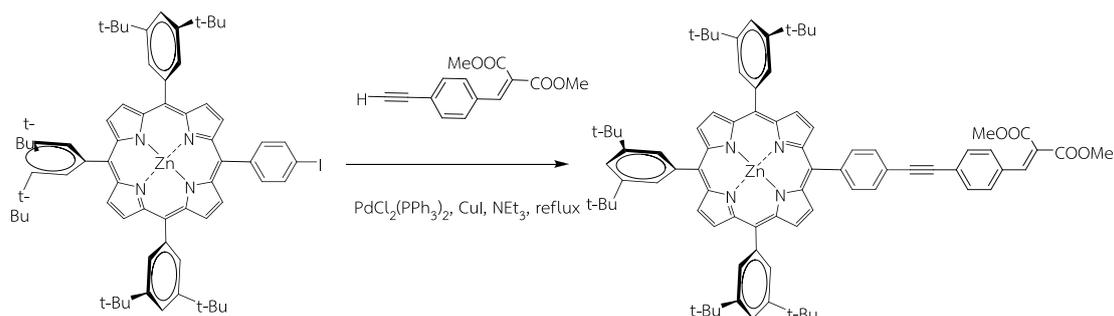
$\delta = 164.3$ และ 166.9 (2xC=O), 141.8 (CH), 133.1 (Cq), 132.5 (2xCH), 129.2 (2xCH), 126.3 (Cq), 124.5 (Cq), 82.9 (C≡CH), 79.7 (C≡CH), 52.8 (2xOCH₃) ppm

IR (KBr):

$$\nu_{\max} = 2940, 1735, 1627, 1433, 940, 713 \text{ cm}^{-1}$$

m.p. = 48-50 °C

การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxy carbonyl)vinyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง $ZnPI_1$ จำนวน 0.1800 g (0.158 mmol), dimethyl 2-(4-ethynylbenzylidene)malonate จำนวน 0.1202 g (0.473 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ จำนวน 0.0091 g (0.008 mmol) และ CuI จำนวน 0.0015 g (0.008 mmol) ละลายสารด้วย THF : NEt_3 (2 : 1) 30 ml ทำการ degas แล้ว reflux ภายใต้ nitrogen gas ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น นำสารละลายผสมไปสกัดด้วย DCM (2x50 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x50 ml) แล้วตามด้วย brine solution (50 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม dichloromethane และ hexane อัตราส่วน 50 : 50 เป็นตัวชะ ได้ของแข็งสีม่วงของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxy carbonyl)vinyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) (0.1568 g, 79%)

$C_{82}H_{86}N_4O_4Zn$:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 9.04 (s, 6H, ArH), 8.98 (d, 2H, ArH, J = 7.65 Hz), 8.28 (d, 2H, ArH, J = 7.66 Hz), 8.13 (s, 6H, ArH), 7.96 (d, 2H, ArH, J = 7.66 Hz), 7.83 (s, 3H, ArH), 7.80 (s, 1H, ArH), 7.71 (d, 2H, ArH, J = 8.14 Hz), 7.51 (d, 2H, ArH, J = 8.14 Hz), 3.92 (s, 3H, OCH_3), 3.88 (s, 3H, OCH_3) 1.55 (s, 54H, 18x CH_3), ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

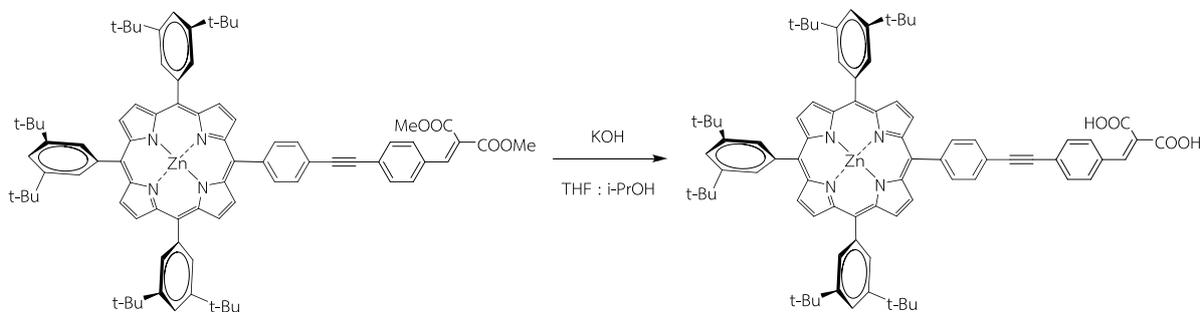
δ = 167.0 (C=O), 164.4 (C=O), 150.6 (Cq), 150.5 (Cq), 149.7 (Cq), 148.6 (Cq), 143.8 (Cq), 142.1 (CH), 141.8 (Cq), 134.5 (CH), 132.6 (Cq), 132.5 (CH), 132.4 (CH), 132.3 (CH), 132.1 (CH), 131.4 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 126.0 (Cq), 125.9 (Cq), 122.8 (Cq), 122.6 (Cq), 121.9 (Cq), 120.9 (CH), 119.6 (Cq), 92.3 (C≡C) (Cq), 89.7 (C≡C), 52.8 (OCH_3), 52.7 (OCH_3), 35.1 (Cq), 31.8 (18x CH_3) ppm

IR (KBr):

ν_{max} = 3429, 2948, 2340, 1711, 1598, 1359, 1217, 999, 795 cm^{-1}

m.p. >250 °C

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxy carbonyl)vinyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)



ซึ่ง [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxy carbonyl)vinyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) จำนวน 0.0834 g (0.075 mmol) ละลายด้วย THF : isopropanol (1 : 1) 20 ml เติม สารละลาย KOH 2M ปริมาตร 5 ml, reflux 1 ชั่วโมง ทดสอบด้วย TLC เทียบกับสารตั้งต้น นำสารละลายผสมไปสกัดด้วย DCM (2x30 ml) ล้างด้วยน้ำ (2x30 ml) แล้วตามด้วย

brine solution (2x30 ml) นำชั้นสารอินทรีย์ไปกำจัดน้ำด้วย sodium sulphate anhydrous กรองและระเหยเอาตัวทำละลายออก แยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography โดยใช้สารละลายผสม MeOH, DCM และ hexane อัตราส่วน 5 : 35 : 60 เป็นตัวชะได้ พบว่าไปสารหลายแถบแต่มีเพียงปริมาณเล็กน้อยเมื่อนำไปพิสูจน์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ไม่พบผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสตามต้องการ

3.3 การเตรียมโลหะออกไซด์

ลวดนาโนซิงค์ออกไซด์ ทำการปลูกลวดนาโนซิงค์ออกไซด์บนกระจกเคลือบอิเล็กทรอนิกส์ FTO ที่ผ่านการทำความสะอาดแล้ว โดยเทคนิค Aqueous Chemical Growth (ACG) โดยจุ่มกระจกเคลือบอิเล็กทรอนิกส์ FTO ลงในสารละลายซิงค์ไนเตรตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และเฮกซะเมทิลีนเตตรามิน (hexamethylenetetramine) ไว้ที่อุณหภูมิประมาณ $95\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง เพื่อให้ลวดนาโนมีความยาวตามที่ต้องการ ต้องทำซ้ำหลายๆ ครั้ง โดยเปลี่ยนสารละลายใหม่ทุกครั้ง สุดท้ายล้างลวดนาโนที่มีความยาวตามที่ต้องการด้วยน้ำ DI และเผาที่ $400\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที ศึกษาสัญญาณวิทยาของลวดนาโน และอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้โดยเทคนิค TEM, AFM และ SEM ศึกษาโครงสร้างผลึกของลวดนาโน และอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ โดยเทคนิค XRD

อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ เตรียมโดยการไฮโดรไลซิส tetraisopropyl orthotitanate (TIPT) ด้วยกรดไนตริก หรือกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M ความเข้มข้น แยกเอาอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปแขวนลอยใน $20\text{ wt } \%$ polyethylene glycol และ $15\text{ wt } \%$ polyethylene oxide จากนั้นกวนสารละลายคอลลอยด์ที่เป็นเวลาสองวัน จนเหนียวข้น (slurry) แล้วนำเคลือบบนกระจกเคลือบอิเล็กทรอนิกส์ FTO อบแห้งที่ $100\text{ }^\circ\text{C}$ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที

3.4 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์

ศึกษาการเตรียมและพัฒนาระบบอิเล็กโทรไลต์ของเหลว และอิทธิพลการเติมสารตัวอื่นลงไปโดยสารละลายผสม เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์จากสารองค์ประกอบ 2 สาร คือ LiI และ I_2 โดยจะทำการเตรียมในตัวทำละลายอะซีโตรไนไตร์ ทำการปรับเปลี่ยนสัดส่วนและความเข้มข้นของสารองค์ประกอบหลักทั้งสอง เพื่อหาประสิทธิภาพในการนำไอออนที่ดีที่สุด นำสารอิเล็กโทรไลต์แต่ละองค์ประกอบไปรวมประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์สี่ขั้วอมโวลต์ ทำการทดสอบหาประสิทธิภาพรวมและประสิทธิภาพควอนตัมภายนอกของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์แต่ละองค์ประกอบ โดยวิธีข้างต้น ศึกษาอิทธิพลของการเติมสารอื่นเข้าไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้ด้วย เช่น การเติม 4-*tert*-butylpyridine หรือสารตัวอื่นๆ ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ ว่าจะช่วยให้การนำไอออนหรือทำให้ประสิทธิภาพดีขึ้นอย่างไร นำไปรวมประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์สี่ขั้วอมโวลต์ เพื่อทดสอบหาประสิทธิภาพรวมและประสิทธิภาพควอนตัมภายนอกของเซลล์แสงอาทิตย์ ทำการศึกษาการเตรียมและการพัฒนาระบบอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลวไอออนิก ขึ้นต้นใช้อิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิก methyl-hexyl-imidazole iodide (MHImI) นำไปประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสี่ขั้วอมโวลต์ เพื่อหาประสิทธิภาพรวมและประสิทธิภาพควอนตัมภายนอกของเซลล์แสงอาทิตย์ ขั้นที่สองทำการศึกษาใช้อิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิกอื่น ๆ เช่น ที่เตรียมจาก 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (PMII), 1-methyl-3-ethylimidazolium dicyanamide (EMIDCN) และที่เตรียมจาก 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, trialkylsulfonium polyiodides เป็นต้น โดยจะทำการศึกษาอัตราส่วนประกอบ ทำการศึกษาอิทธิพลของ

สารตัวเติมอื่นๆ เช่น Lithium iodide หรือ NaI โดยสารอิเล็กโทรไลต์ทุกตัวที่เตรียมในขั้นตอนที่สองนี้ นำไปประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เพื่อหาประสิทธิภาพรวมและประสิทธิภาพควอนตัมภายนอกของเซลล์แสงอาทิตย์ ศึกษาโดยใช้พอลิเมอร์พื้นฐานที่เป็น poly(ethylene oxide) (PEO) เป็นหลัก โดยผสมรวมกับเกลือไอออนิก เช่น NaI Lil และ KI เป็นต้น โดยจะทำการศึกษาถึงอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุล ต่อประสิทธิภาพการนำไฟฟ้า ศึกษาการเปลี่ยนแปลงชนิดและอัตราส่วนของโคพอลิเมอร์ในการทำเป็นเจล และเตรียมนาโนพอลิเมอร์เจลอิเล็กโทรไลต์ ด้วยการเติมเกลืออิเล็กโทรไลต์ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเข้าไปในระหว่างกระบวนการพอลิเมอร์เจล -นำพอลิเมอร์เจลอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้ในแต่ละขั้นตอนมาประกอบรวมเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพรวมและประสิทธิภาพควอนตัมภายนอกของเซลล์แสงอาทิตย์

3.5 การสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ได้สร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ active area ขนาด 0.5 cm x 0.5 cm มีขั้นตอนตามลำดับดังนี้ ขั้นแรกทำความสะอาดเสาดเบื่องต้น ด้วยการอัลตราโซนิกในน้ำยาทำความสะอาดที่ประกอบไปด้วย น้ำ DI ตัวทำละลาย isopropanol และน้ำยา RBS-35 แล้วล้างด้วยน้ำ DI หลายๆ ครั้ง ต่อจากนั้นในขั้นตัวทำละลาย isopropanol และตัวทำละลายอะซิโตน ตามลำดับ สุดท้ายทำความสะอาดอีกครั้งด้วยตัวทำละลาย isopropanol แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน นำกระจกเคลือบอิเล็กโทรด FTO ที่ทำความสะอาดแล้ว ไปขึ้นเตรียมชั้นของโลหะออกไซด์ตามวิธีข้างต้น จากนั้นจุ่มกระจกเคลือบอิเล็กโทรด FTO ที่ผ่านการเตรียมชั้นของโลหะออกไซด์แล้ว ในสารละลายสีย้อมไวแสงที่สังเคราะห์ได้ จนกระทั่งสีย้อมไวแสงเกาะยึดที่ผิวของลวดนาโน เรียกส่วนนี้ว่า โฟโตอิเล็กโทรด ล้างโมเลกุลสีย้อมที่ไม่ได้ยึดเกาะที่โฟโตอิเล็กโทรดออกด้วยตัวทำละลาย นำกระจกเคลือบอิเล็กโทรด FTO อีกแผ่นหนึ่งที่เคลือบด้วยโลหะเพลตินัมหรือผงคาร์บอน หรือเรียกว่า แคโทดอิเล็กโทรด มาประกบเข้ากับโฟโตอิเล็กโทรด โดยมีแผ่นพลาสติกหนาประมาณ 25 μm ขึ้น จากนั้นเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ลงในช่องว่างระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสอง ศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงโดยการวัด $J-V$ curve เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ประดิษฐ์ขึ้น วัด $J-V$ curve โดยใช้ programmable power supply และ programmable multimeter ภายใต้สภาวะมาตรฐาน STC ศึกษาประสิทธิภาพควอนตัมภายนอกของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยการวัด $J-V$ curve ที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆ ที่ทราบความเข้มแสง

3.6 การศึกษาด้วยเทคนิคเคมีคำนวณทางควอนตัม

สร้างโครงสร้างในสามมิติของโมเลกุลสีย้อมเป้าหมายโดยใช้ molecular modeling software tools เช่น HYPERCHEM V6 และ Scipolymer 3.0 ทำการวิเคราะห์คอนฟอร์เมชันบนพื้นฐานทางเคมีควอนตัมโมเลกุลสีย้อมพอร์ไฟรินเป้าหมาย โดยนำโครงสร้างที่ได้จากขั้นตอน 4.1 มาคำนวณแบบ partial optimization และสร้างแผนภาพพลังงานศักย์โดยใช้วิธีการคำนวณทางโมเลกุลาร์ออร์บิทัลคือ Semiempirical (AM1) *Ab initio* (HF/3-21G* และ HF/6-31G*) ด้วยโปรแกรม GAUSSIAN 98 คำนวณปรับโครงสร้างแบบ full optimization ของกลุ่มโมเลกุลเป้าหมายที่สภาวะพื้น เพื่อให้ได้โครงสร้างที่เสถียรที่สุด โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ Semiempirical (AM1) *Ab initio* (HF/3-21G*, HF/6-31G*) และ Density functional theory (B3LYP/6-31G*) โดยโปรแกรม GAUSSIAN 98 เพื่อเปรียบเทียบโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่ได้จากแต่ละวิธี นำโครงสร้างของกลุ่มโมเลกุลเป้าหมายที่ได้จากขั้นตอนข้างต้นใช้ในการคำนวณ excitation energy โดยระเบียบวิธีการคำนวณ ZINDO CIS/6-31G* และ TDDFT (B3LYP/6-31G*) ทำนายความกว้างของระดับพลังงาน HOMO-LUMO และคุณสมบัติการให้และรับอิเล็กตรอนของกลุ่มโมเลกุลเป้าหมาย

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์

ในโครงการวิจัยนี้จะสังเคราะห์สารอนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid และ ethynylthiophenylporphyrin carboxylic acid ขึ้นมา แล้วนำไปศึกษาประสิทธิภาพการสร้างและส่งผ่านอิเล็กตรอนและการยึดเกาะกับอนุภาคของโลหะออกไซด์ของโมเลกุลพอร์ไฟริน เพื่อนำผลวิจัยที่ได้ไปดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง ให้มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าสูง ซึ่งโมเลกุลเป้าหมายมีวิธีการสังเคราะห์ดังนี้

4.1 การสังเคราะห์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid

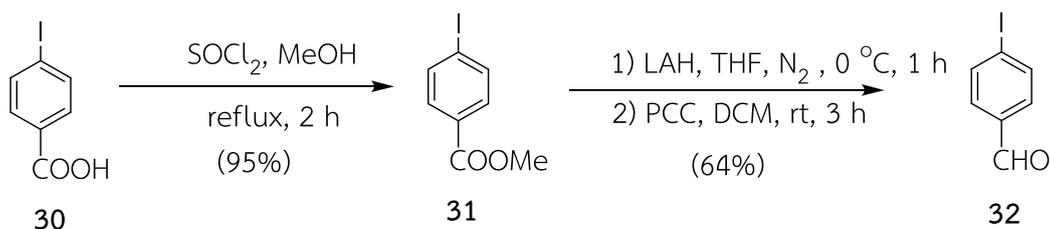
ในการสังเคราะห์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ปฏิกิริยา Sonogashira coupling ของอนุพันธ์ iodoporphyrin กับอนุพันธ์ของ ethynyl aromatic ester โดยใช้ palladium เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้อนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin ester เกิดขึ้น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสก็จะได้อ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid เป้าหมาย

การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ iodophenylporphyrin

ในงานวิจัยเริ่มต้นด้วยการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ iodophenylporphyrin ก่อน ซึ่งจำเป็นต้องสังเคราะห์ได้สาร *p*-iodobenzaldehyde และ di-*tert*-butylbenzaldehyde ขึ้นมาก่อนเพื่อให้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์อนุพันธ์ iodophenylporphyrin ต่อไป โดยการสังเคราะห์สารทั้งสองชนิดนี้มีกระบวนการสังเคราะห์ดังนี้

การสังเคราะห์ *p*-iodobenzaldehyde

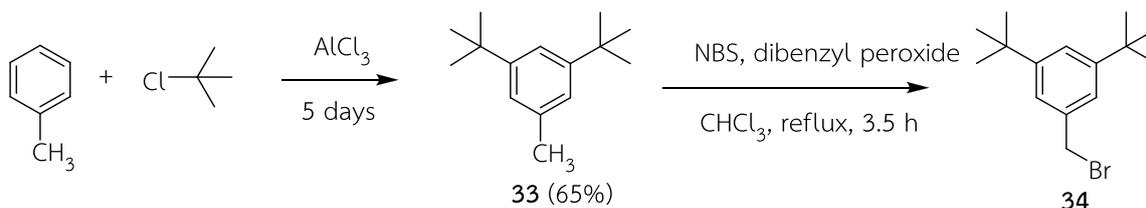
ในการสังเคราะห์สาร *p*-iodobenzaldehyde ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน โดยเริ่มจากปฏิกิริยา esterification ของ *p*-iodobenzoic acid (**30**) ด้วย methanol (MeOH) และ thionyl chloride (SOCl₂) ในสภาวะ reflux เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ methyl *p*-iodobenzoate (**31**) ในปริมาณ 95% ขั้นที่ 2 นำสาร methyl *p*-iodobenzoate ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 ไปทำปฏิกิริยา reduction ด้วย lithium aluminium hydride (LAH) ในตัวทำละลาย tetrahydrofuran (THF) ภายใต้สภาวะ N₂ ที่อุณหภูมิ 0 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อกำจัด LAH ที่เหลือออกจะได้ oil ใส เมื่อนำ oil ไปทำปฏิกิริยา oxidation ต่อด้วย pyridinium chlorochromate (PCC) ในตัวทำละลาย dichloromethane (DCM) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าได้ *p*-iodobenzaldehyde (**32**) ในปริมาณ 64% ดังรูปที่ 4.1.



รูปที่ 4.1 การสังเคราะห์ *p*-iodobenzaldehyde

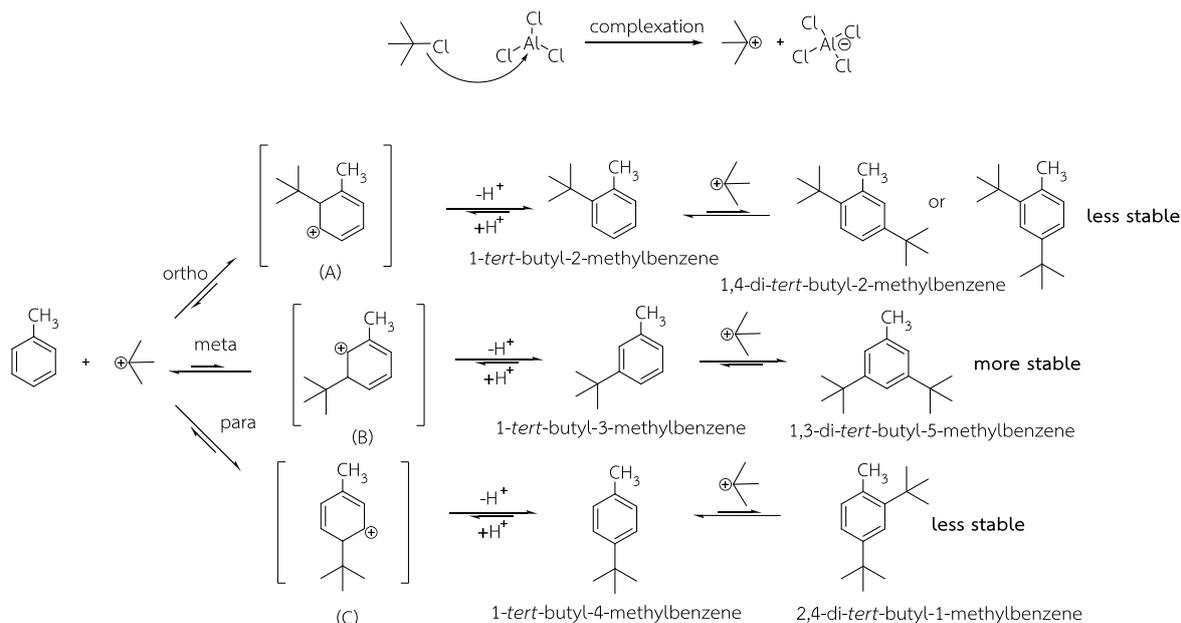
การสังเคราะห์ 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde

ในการสังเคราะห์สาร 3,5- di-*tert*-butylbenzaldehyde ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน โดยเริ่มจากทำปฏิกิริยา Friedel Craft alkylation ของ toluene ด้วย 2-chloro-2-methylpropane ในอัตราส่วน 1 : 2.6 โดยใช้ aluminum (III) chloride เป็น Lewis acid ซึ่งได้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน เมื่อนำไปกลั่นแบบลดความดันได้ผลิตภัณฑ์ 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene (**33**) ในปริมาณ 65% จากนั้นนำสาร 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene ที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนที่ 1 ไปทำปฏิกิริยา radical bromination โดยใช้ *N*-bromosuccinimide (NBS) และใช้ dibenzoylperoxide เป็น radical initiator ในตัวทำละลาย chloroform (CHCl₃) ในสภาวะ reflux เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ 1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzene (**34**) ดังรูปที่ 4.2.



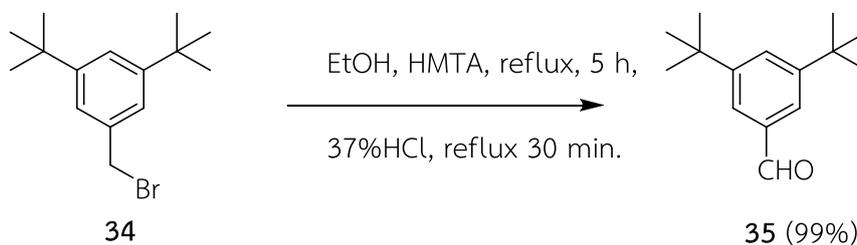
รูปที่ 4.2 การสังเคราะห์อนุพันธ์ 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene และ 1-(bromomethyl)-3,5-di-*tert*-butylbenzene

โดยเชื่อว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยา Friedel Craft alkylation เริ่มจาก aluminum (III) chloride (AlCl₃) ซึ่งเป็น Lewis acid รับอิเล็กตรอนจาก *t*-butyl chloride เกิดเป็น AlCl₄⁻ และได้ *t*-butyl carbocation ที่เสถียร จากนั้นเกิดปฏิกิริยา electrophilic aromatic substitution โดย π electron ของวง aromatic เกิดพันธะกับ *t*-butyl carbocation ซึ่งมีโอกาสเกิดได้สามตำแหน่งคือ ortho, meta หรือ para ซึ่งจะได้ intermediate (A), (B) และ (C) จากนั้นเกิดการ rearomatization โดย AlCl₄⁻ เข้าไปดึง H⁺ จาก intermediate (A), (B) และ (C) ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการแทนที่หนึ่งตำแหน่ง คือ 1-*tert*-butyl-2-methylbenzene, 1-*tert*-butyl-3-methylbenzene และ 1-*tert*-butyl-4-methylbenzene ตามลำดับ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาแทนที่ครั้งที่สองได้ผลิตภัณฑ์ 1,4-di-*tert*-butyl-2-methylbenzene, 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene และ 2,4-di-*tert*-butyl-1-methylbenzene ตามลำดับ แต่ผลิตภัณฑ์ 1,4-di-*tert*-butyl-2-methylbenzene และ 2,4-di-*tert*-butyl-1-methylbenzene เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก kinetically control มีความเสถียรน้อยกว่าเนื่องจากหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนวง benzene มีความเกะกะมาก เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลานานสาร 1,4-di-*tert*-butyl-2-methylbenzene และ 2,4-di-*tert*-butyl-1-methylbenzene จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ แล้วได้ผลิตภัณฑ์ 1,3-di-*tert*-butyl-5-methylbenzene ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก thermodynamic control มีความเกะกะของหมู่แทนที่บนวง benzene น้อย จึงเสถียรมากกว่า และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ดังรูปที่ 4.3.



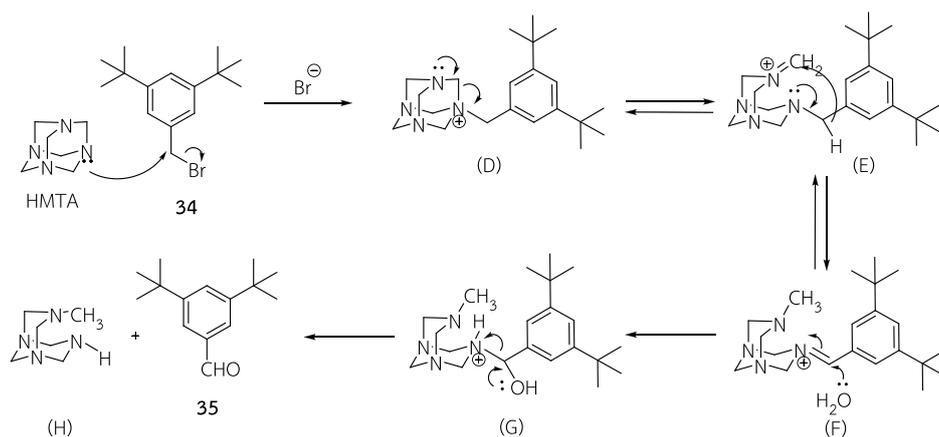
รูปที่ 4.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Friedel Craft alkylation ของ 1,3-di-tert-butyl-5-methylbenzene

ขั้นที่ 3 นำสาร 1-(bromomethyl)-3,5-di-tert-butylbenzene ไปทำปฏิกิริยา Sommelet oxidation โดยละลายใน ethanol (EtOH) แล้วเติม 1,3-hexamethylenetetramine (HMTA) นำไป reflux เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วนำไปเติม HCl 37% จากนั้นนำไป reflux เป็นเวลา 30 นาที พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ 3,5-di-tert-butylbenzaldehyde (35) ในปริมาณ 99% ดังรูปที่ 4.4.



รูปที่ 4.4 การสังเคราะห์ 3,5-di-tert-butylbenzaldehyde

โดยกลไกของปฏิกิริยา sommelet oxidation เริ่มจากอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวของ 1,3-hexamethylenetetramine HMTA ทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าไป attack ที่ตำแหน่ง electrophilic carbon ของสาร 34 เกิดเป็น intermediate (D) จากนั้นพันธะระหว่าง carbon และ nitrogen ของ intermediate (D) แตกพันธะออกเป็น intermediate (E) แล้วเกิด hydrogen shift ได้เป็น intermediate (F) จากนั้นอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวของน้ำจะเข้าไป attack ที่ตำแหน่ง electrophilic carbon เกิดเป็น intermediate (G) จากนั้นอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวของ intermediate (G) จะไล่ amine (H) หลุดออกไปเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ 35 ดังรูปที่ 4.5

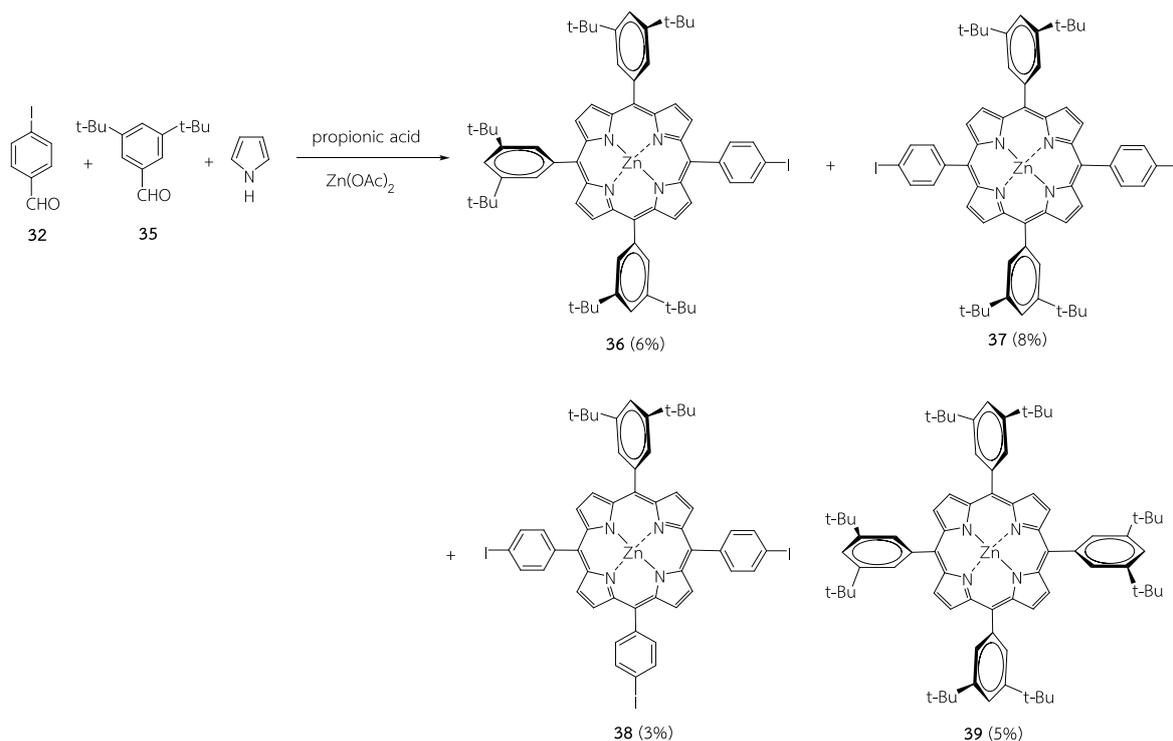


รูปที่ 4.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Sommelet oxidation

สาร *p*-iodobenzaldehyde และ 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde ที่สังเคราะห์ได้จะนำไปใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ iodophenylporphyrin ต่อไป

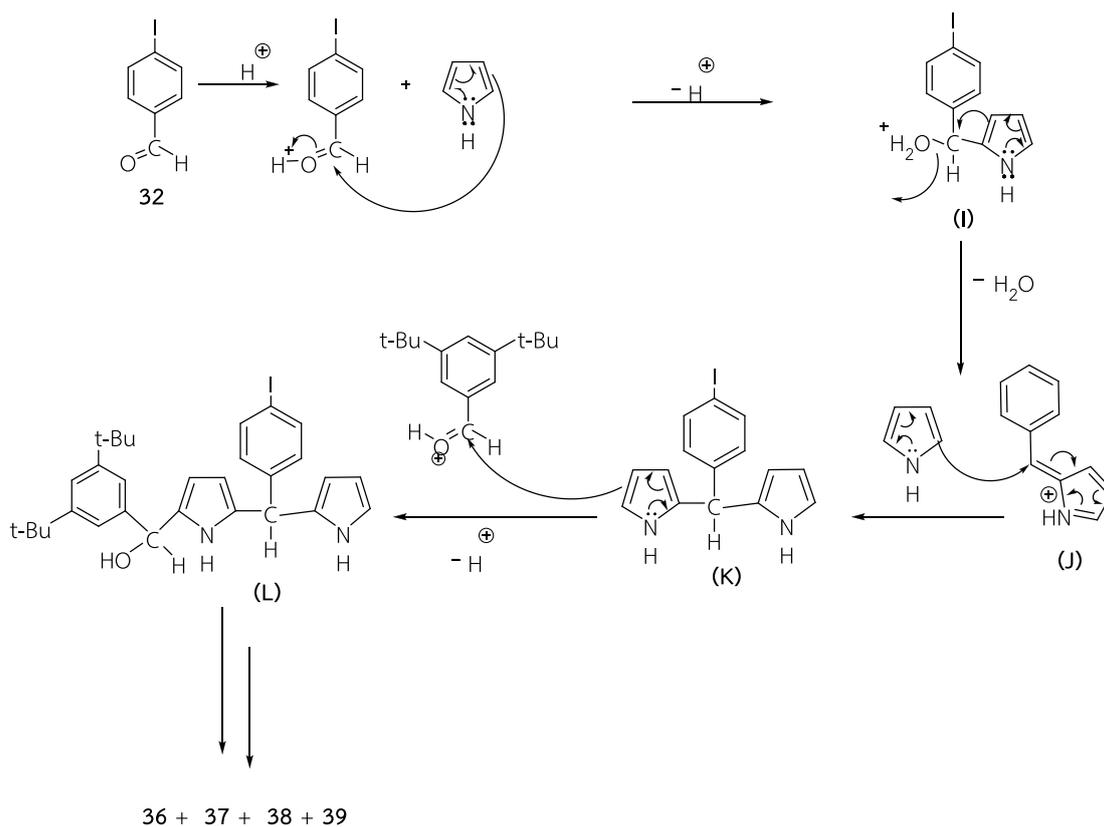
การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ iodophenylporphyrin

การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ iodophenylporphyrin สามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยา ring closer condensation ของสารตั้งต้น *p*-iodobenzaldehyde (32), 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (35) และ pyrrole ในอัตราส่วน 1:3:4 โดยมีกรด propionic acid และ Zn(OAc)₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าได้สารสีม่วง 4 ชนิดคือ [5-(4-iodophenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (36) (6%), [5,15-di(4-iodophenyl)-10,20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (37) (8%), [5,10,15-tri(4-iodophenyl)-20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (38) (3%) และ [5,10,15,20-tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (39) (5%) ดังรูปที่ 4.6.



รูปที่ 4.6 การสังเคราะห์หอนุพันธ์ iodophenylporphyrin

โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยา ring closer condensation ในขั้นตอนแรก pyrrole ซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของ *p*-iodobenzaldehyde (32) โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามด้วยการขจัดโปรตอนได้ alcohol (I) จากนั้น pyrrole อีกหนึ่งโมเลกุลเข้าไปทำปฏิกิริยากับ alcohol ซึ่งเกิดพันธะกับกรดเกิดการสูญเสียน้ำออกไปได้อินเทมีเดียท (J) และสุดท้ายเกิดการสูญเสียโปรตอนกลายเป็น aromatic dipyrrole (K) หลังจากนั้น pyrrole ของ dipyrrole (K) เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเรื่อยๆ กับหมู่คาร์บอนิลของ 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (35) จนครบหมู่ pyrrole ทั้งสี่หมู่ สุดท้ายเกิด aromatization ได้สาร (36), (37), (38) และ (39) ดังรูปที่ 4.7.



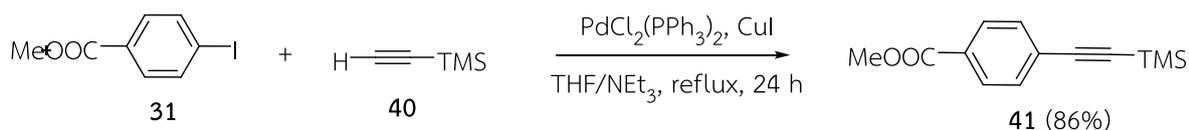
รูปที่ 4.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยา ring closer condensation

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ ethynyl aromatic ester

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ ethynyl aromatic ester ได้สังเคราะห์ methyl 4-ethynylbenzoate ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

การสังเคราะห์ methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate

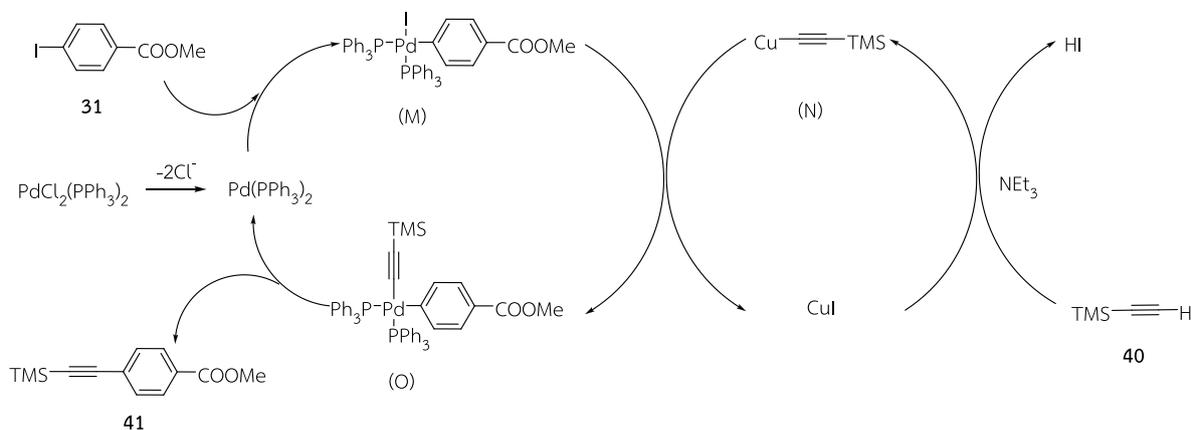
การสังเคราะห์ methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate (**41**) สามารถสังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยา Sonogashira coupling เริ่มจากนำละลาย methyl 4-iodobenzoate (**31**) ใน THF ไปเติม NEt_3 และ trimethylsilylacetylene (**40**) โดยมี $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ และ CuI เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำปฏิกิริยาที่สภาวะ reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยา Sonogashira coupling ได้สาร methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate (**41**) ในปริมาณ 86% ดังรูปที่ 4.8.



รูปที่ 4.8 การสังเคราะห์ methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate

โดยเชื่อว่าปฏิกิริยา Sonogashira coupling มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา โดยในขั้นตอนแรก Pd (II) จะเปลี่ยนเป็น Pd (0) แล้วเกิดปฏิกิริยา oxidative addition กับ methyl 4-iodobenzoate (**31**) ได้เป็นสาร

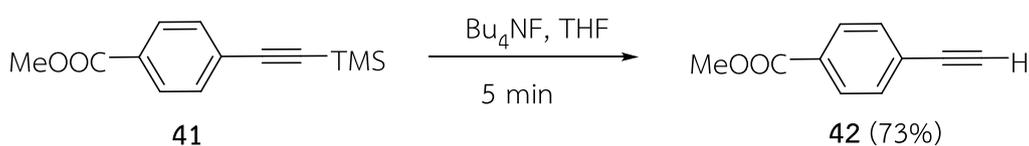
อินเตอร์มีเดีย (M) แล้วเกิดปฏิกิริยา transmetalation กับสาร organocopper (N) (ซึ่งเกิดจาก CuI ทำปฏิกิริยากับ trimethylsilylacrylene) ได้สารอินเตอร์มีเดีย (O) และสุดท้ายเกิดปฏิกิริยา reductive elimination ได้เป็น methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate (41) และได้ Pd (0) ซึ่ง Pd (0) จะไปเกิดเกิดปฏิกิริยาต่อไป ดังรูปที่ 4.9.



รูปที่ 4.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Sonogashira coupling

การสังเคราะห์ methyl 4-ethynylbenzoate

ขั้นตอนที่ 2 ได้สังเคราะห์ methyl 4-ethynylbenzoate โดยใช้ปฏิกิริยา desilylation โดยละลาย methyl 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoate (41) ในตัวทำละลาย THF แล้วเติม tetrabutylammonium fluoride (Bu_4NF) ตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์ methyl 4-ethylbenzoate (42) ในปริมาณ 73% ดังรูปที่ 4.10.



รูปที่ 4.10 การสังเคราะห์ methyl 4-ethylbenzoate

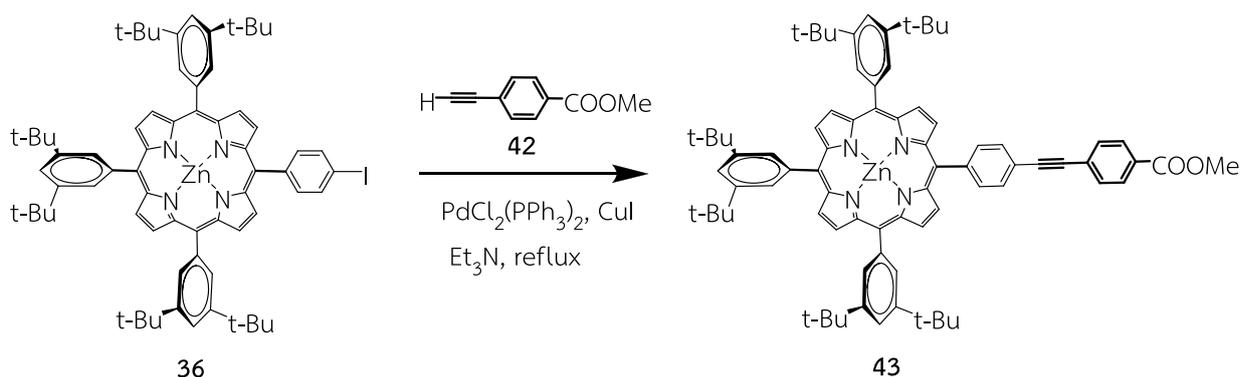
การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid มีแนวทางการสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยา Sonogashira coupling ของอนุพันธ์ iodophenylporphyrin กับอนุพันธ์ของ ethynyl aromatic ester ได้สารอนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin ester เกิดขึ้น เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสก็จะได้สาร ethynylphenylporphyrin carboxylic acid เป้าหมายซึ่งมีรายละเอียดการสังเคราะห์ดังนี้

การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin ester

การสังเคราะห์ [5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II)

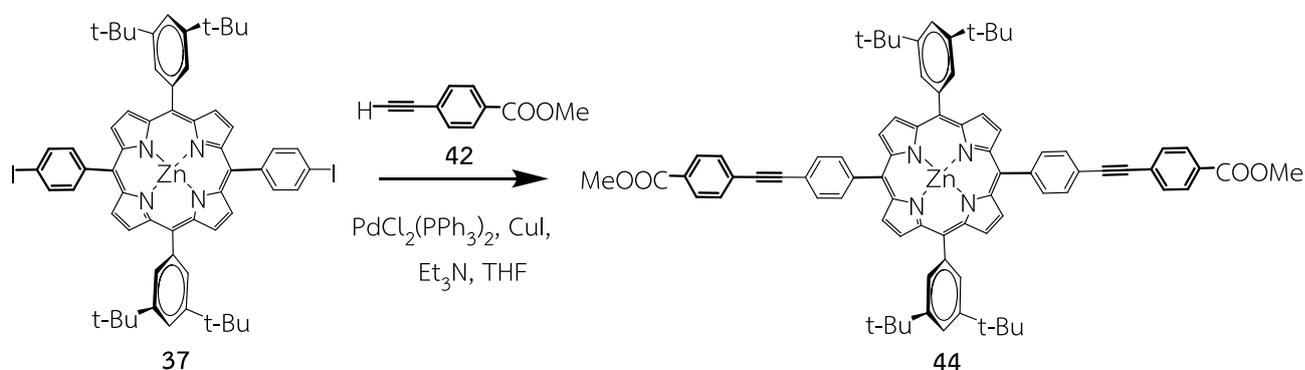
การสังเคราะห์ [5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**43**) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Sonogashira coupling ระหว่าง [5-(4-iodophenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**36**) กับ methyl 4-ethynylbenzoate (**42**) โดยใช้ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ เป็น catalyst และ copper (I) iodide เป็น cocatalyst ใน NEt_3 ได้สารผลิตภัณฑ์ **43** (51%) และยังได้สารตั้งต้น **36** กลับคืนมา 40% ดังรูปที่ 4.11.



รูปที่ 4.11 การสังเคราะห์ [5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,15, 20-tri(3,5-di-*tert*-butyl phenyl)porphyrinato]zinc(II) (**43**)

การสังเคราะห์ [5,10-bis(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl) phenyl)-15,20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc (II)

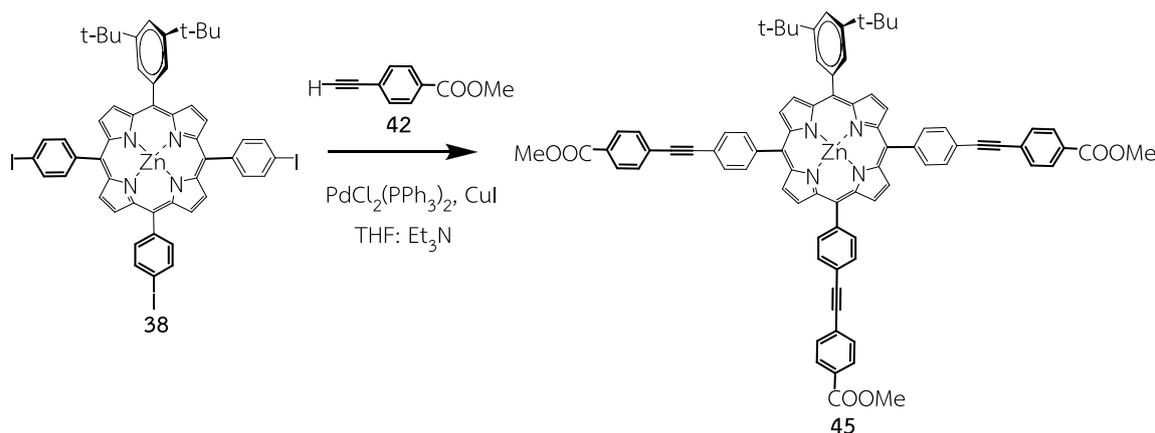
การสังเคราะห์ [5,15-bis(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,20-di(3,5 -di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc (II) (**44**) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Sonogashira coupling ระหว่าง [5,15-di(4-iodophenyl)-10,20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**37**) กับ methyl 4-ethynylbenzoate (**42**) โดยใช้ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ เป็น catalyst และ copper (I) iodide เป็น cocatalyst ใน NEt_3 ได้สารผลิตภัณฑ์ **44** (42%) ดังรูปที่ 4.12.



รูปที่ 4.12 การสังเคราะห์ [5,15-bis(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc (II) (**44**)

การสังเคราะห์ [5,10,15-tri(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl) phenyl)-20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc (II)

การสังเคราะห์ [5,10,15-tri(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc (II) (**45**) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Sonogashira coupling ระหว่าง [5,10,15-tri(4-iodophenyl)-20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**38**) กับ methyl 4-ethynylbenzoate (**42**) โดยใช้ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ เป็น catalyst และ copper (I) iodide เป็น cocatalyst ใน NEt_3 ได้สารผลิตภัณฑ์ **45** (45 %) ดังรูปที่ 4.13.



รูปที่ 4.13 การสังเคราะห์ การสังเคราะห์ [5,10,15-tri(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc (II) (**45**)

การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid

การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid สามารถทำได้โดยนำ ethynylphenyl porphyrin ester ที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ดังรูปที่ 4.14.

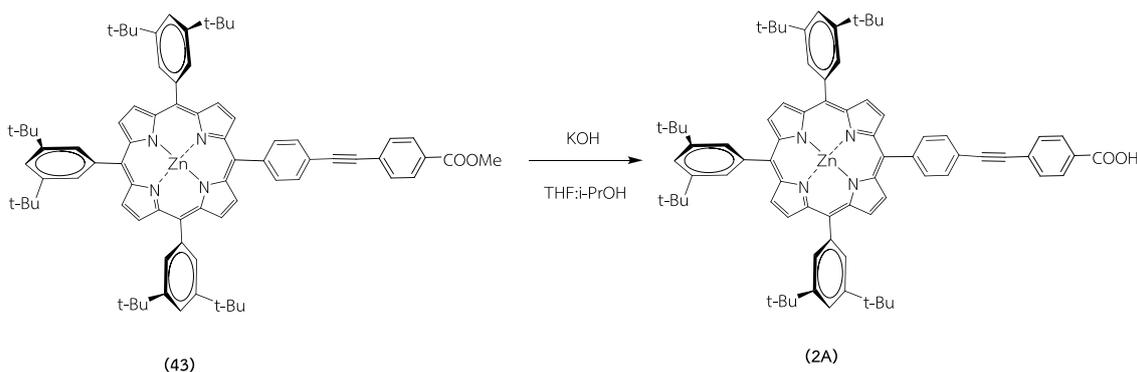


รูปที่ 4.14 แนวทางการสังเคราะห์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid

จากแนวทางการสังเคราะห์สามารถสังเคราะห์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid ได้ดังนี้

การสังเคราะห์ [5-(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II)

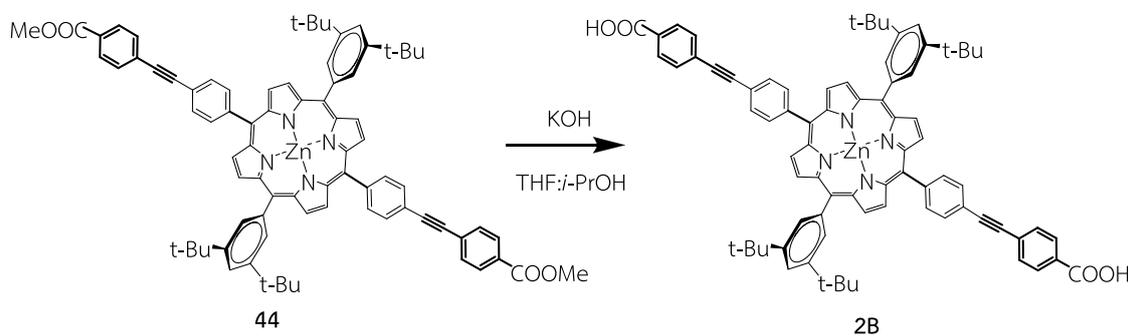
การสังเคราะห์ [5-(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**2A**) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ [5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**43**) ด้วย KOH โดยมี THF และ *i*-PrOH เป็นตัวทำละลายได้สารผลิตภัณฑ์ **2A** (92%) ดังรูปที่ 4.15.



รูปที่ 4.15 การสังเคราะห์ [5-(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**2A**)

การสังเคราะห์ [5,15-bis(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-10,20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II)

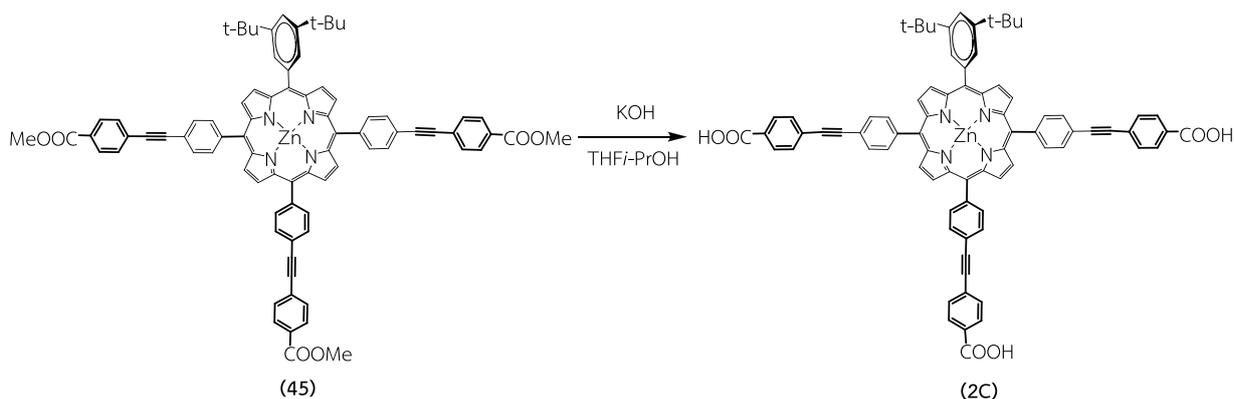
การสังเคราะห์ [5,15-bis(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-10,20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**2B**) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ [5,15-bis(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc (II) (**44**) ด้วย KOH โดยมี THF และ *i*-PrOH เป็นตัวทำละลาย ได้สารผลิตภัณฑ์ **2B** (92%) ดังรูปที่ 4.16.



รูปที่ 4.16 การสังเคราะห์ [5,15-bis(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-10,20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**2B**)

การสังเคราะห์ [5,10,15-tri(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II)

การสังเคราะห์ [5,10,15-tri(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**2C**) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ [5,10,15-tri(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-20-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato] zinc (II) (**45**) ด้วย KOH โดยมี THF และ *i*-PrOH เป็นตัวทำละลาย ได้สารผลิตภัณฑ์ **2C** (98%) ดังรูปที่ 4.17.



รูปที่ 4.17 การสังเคราะห์ [5,10,15-tri(4-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-20-(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (2C)

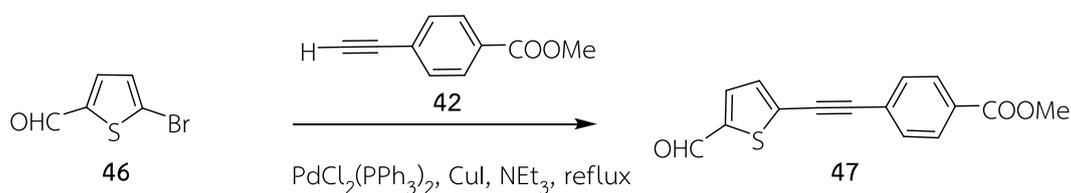
4.2 การสังเคราะห์ ethynylthiophenylporphyrin carboxylic acid

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าสีย้อมที่ประกอบด้วยหมู่ thiophene อยู่ภายในโมเลกุลจะมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าสูง ในงานวิจัยนี้จึงได้สังเคราะห์ ethynyl thiophenylporphyrin carboxylic acid ขึ้นเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ethynylthiophenylporphyrin ester ได้ ethynylthiophenylporphyrin carboxylic acid เป้าหมาย

การสังเคราะห์ 10,15,20-tri(3,5-di-tert-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II)

10,15,20-tri(3,5-di-tert-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (2D) เป็น ethynylthiophenylporphyrin carboxylic acid ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้ในสามขั้นตอนดังนี้

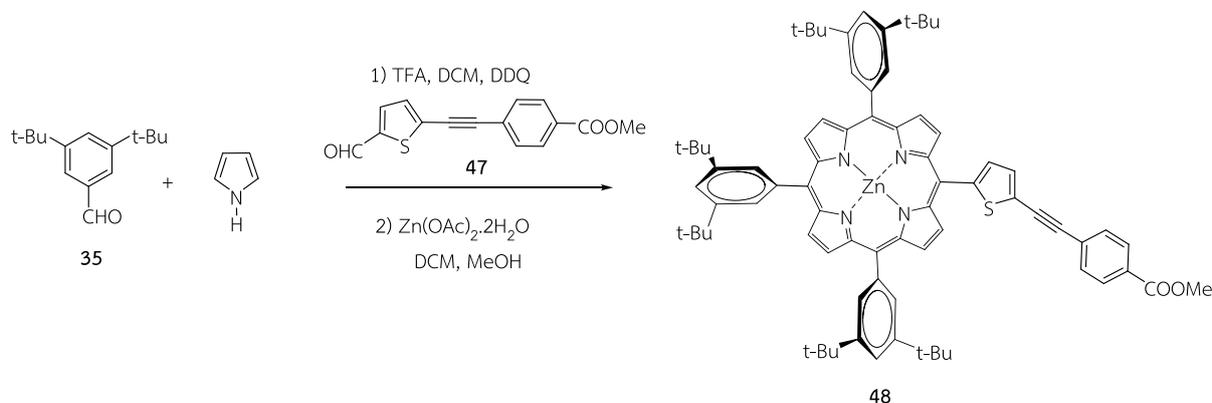
ในขั้นตอนแรกได้ทำการสังเคราะห์ methyl 4-(2-(5-formylthiophen-2-yl)ethynyl)benzoate (47) ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Sonogashira coupling ระหว่าง 5-bromo-2-thiophenecarbaldehyde (46) กับ methyl 4-ethynylbenzoate (42) โดยใช้ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ เป็น catalyst และ copper(I) iodide เป็น cocatalyst ใน NEt_3 ได้สารผลิตภัณฑ์ 47 (93%) ดังรูปที่ 4.18.



รูปที่ 4.18 การสังเคราะห์ methyl 4-(2-(5-formylthiophen-2-yl)ethynyl)benzoate

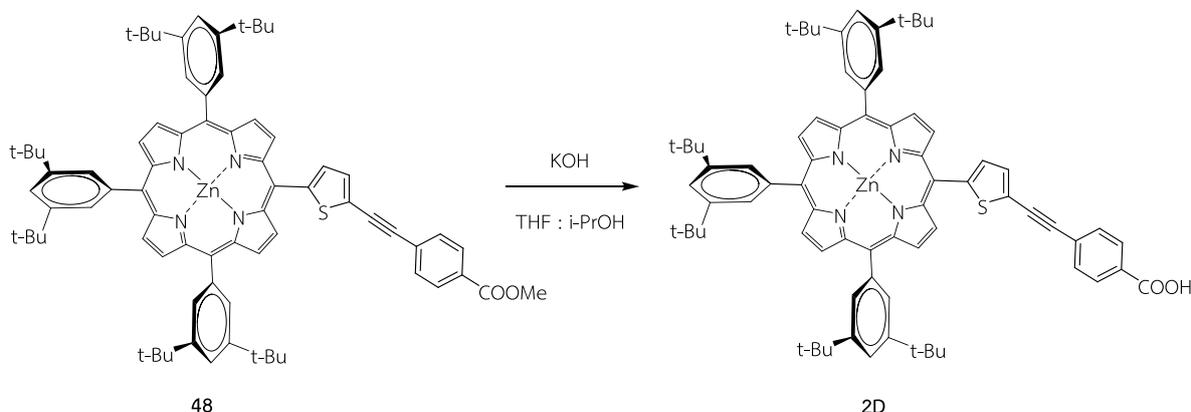
ในขั้นตอนที่สองนำ methyl 4-(2-(5-formylthiophen-2-yl)ethynyl)benzoate ไปทำปฏิกิริยา ring closer condensation กับ 3,5-di-tert-butylbenzaldehyde (35) และ pyrrole ในอัตราส่วน 1:3:4 โดยมี

กรด TFA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลาย DCM เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ตามด้วยการทำปฏิกิริยา DDQ และทำปฏิกิริยาต่อกับ $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ในตัวทำละลาย DCM : MeOH พบว่าได้สารผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ชนิด 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl) ethynyl) thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (**48**) (5%) ดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 การสังเคราะห์ 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-(methoxy carbonyl)phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II)

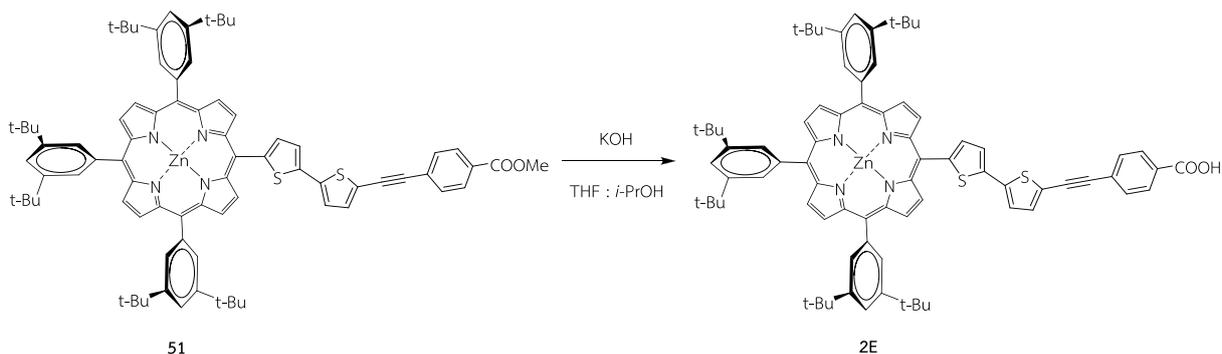
ในขั้นตอนสุดท้ายนำเอสเทอร์ **48** ที่ได้จากขั้นตอนที่สองไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วย KOH โดยมี THF และ *i*-PrOH เป็นตัวทำละลาย ได้สารผลิตภัณฑ์ 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-carboxy phenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (**2D**) (95%) ดังรูปที่ 4.20.



รูปที่ 4.20 การสังเคราะห์ 10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(2-(4-carboxyphenyl) ethynyl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (**2D**)

การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-carboxyphenyl) ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II)

[10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (**2E**) เป็น ethynylthiophenylporphyrin carboxylic acid ที่มีหมู่ thiophene อยู่สองหน่วยซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้ในสามขั้นตอนดังนี้

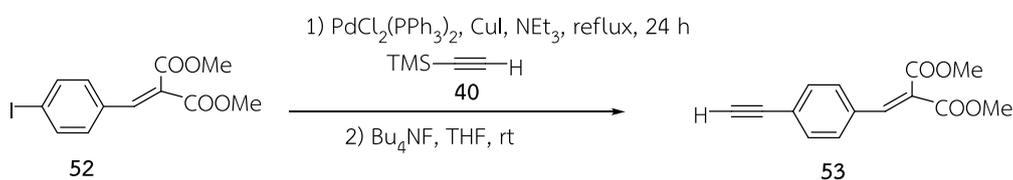


รูปที่ 4.23 การสังเคราะห์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(5-(5-(2-(4-carboxyphenyl)ethynyl)thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)porphyrinato]zinc(II) (**2E**)

4.3 การสังเคราะห์ ethynylphenylporphyrin malonic acid

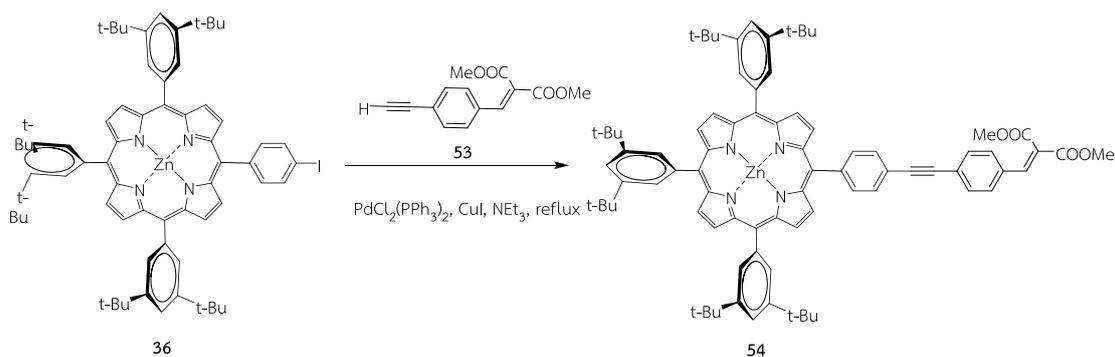
นอกจากนี้ยังได้พยายามสังเคราะห์อนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin malonic acid ที่ประกอบด้วยหมู่ carboxylic acid สองหมู่ โดยทำปฏิกิริยา hydrolysis อนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin dimethylmalonate ester ที่มี ester แทนที่สองหมู่ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์ดังนี้

นำ dimethyl 2-(4-(2-iodoethynyl) benzylidene)malonate (**52**) ไปทำปฏิกิริยา Sonogashira coupling กับ trimethylsilylacetylene (**40**) โดยใช้ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ เป็น catalyst และ copper (I) iodide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน $\text{THF}:\text{NEt}_3$ ได้ dimethyl 2-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzylidene)malonate (89%) แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับ tetrabutylammonium fluoride ในตัวทำละลาย THF ที่อุณหภูมิห้องได้ dimethyl 2-(4-ethynylbenzylidene)malonate (**53**) (98%) ดังรูปที่ 4.24



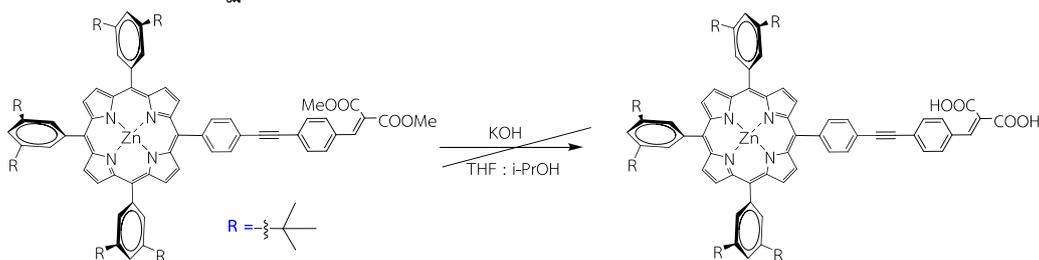
รูปที่ 4.24 การสังเคราะห์ dimethyl 2-(4-ethynylbenzylidene)malonate

ขั้นตอนต่อไปนำ dimethyl 2-(4-ethynylbenzylidene)malonate (**53**) ที่สังเคราะห์ได้ ทำปฏิกิริยา Sonogashira coupling กับ [5-(4-(2-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**36**) โดยใช้ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและ copper(I) iodide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ใน $\text{THF}:\text{NEt}_3$ ได้ผลิตภัณฑ์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxy carbonyl)vinyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) (**54**) (79%) ดังรูปที่ 4.25.



รูปที่ 4.25 การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxycarbonyl)vinyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)

ต่อจากนั้นได้ทดลองทำปฏิกิริยา hydrolysis ของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxycarbonyl)vinyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II) (54) ที่สังเคราะห์ได้ด้วย KOH ในสภาวะเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยา hydrolysis อนุพันธ์ของ porphyrin ester ตัวอื่น ๆ ที่ผ่านมา ดังรูปที่ 4.26. แต่จากผลการทดลองเมื่อนำไปแยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิค column chromatography พบว่าได้สารหลายแถบและแต่ละแถบมีสารเพียงปริมาณเล็กน้อยและเมื่อนำไปพิสูจน์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ไม่พบผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสตามต้องการ

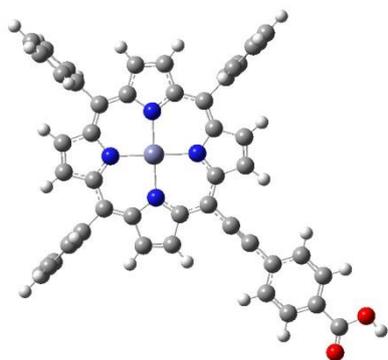


รูปที่ 4.26 ปฏิกิริยา hydrolysis ของ [10,15,20-tri(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4-(2-(4-(2,2-di(methoxycarbonyl)vinyl)phenyl)ethynyl)phenyl)porphyrinato]zinc(II)

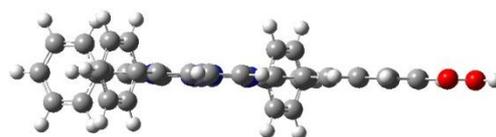
4.4 การศึกษาเคมีคำนวณเชิงควอนตัม

จากการใช้เคมีคำนวณศึกษาสมบัติของโมเลกุลสียอมไวแสงที่ได้ออกแบบไว้ ว่าเหมาะสำหรับเป็นสียอมไวแสงที่ดีหรือไม่ ได้ศึกษาโครงสร้างทางกายภาพและอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลซิงค์พอร์ไพริน (zinc porphyrin) ที่ไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง *meso*- แทนที่ด้วยหมู่แทนที่ชนิดต่างๆ ด้วยระเบียบวิธี density functional theory (DFT) พบว่าชนิดของหมู่แทนที่มีผลต่อระดับพลังงานนอกสุดของวงซิงค์ซิงค์พอร์ไพริน และการใช้ระเบียบวิธี DFT/B3LYP/6-31G(d) สามารถอธิบายความแตกต่างที่เกิดจากชนิดของหมู่แทนที่ที่แทนที่ตำแหน่ง *meso*- ของวงซิงค์ซิงค์พอร์ไพรินในระดับอิเล็กทรอนิกส์ได้ นอกจากนี้ศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะเร้าซึ่งสัมพันธ์กับการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิลของโมเลกุลซิงค์ซิงค์พอร์ไพริน ด้วยการประยุกต์ใช้การคำนวณแบบ Time Dependent-DFT (TD-DFT) พบว่าระดับพลังงานและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธีดังกล่าวให้ผลสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง ซึ่งค่าที่คำนวณได้ของผลต่างของช่องว่างระดับพลังงาน HOMO-LUMO ของโมเลกุล Zinc (II) porphyrin, Zinc (II) meso-tetraphenyl porphyrin, [5, 10, 15, triphenyl-20-(2-(4-carboxy phenyl) ethynyl) porphyrin Zinc (II)] และ [5, 10, 15, triphenyl-20-(2-(4-(2,2-dicarboxy vinyl) phenyl) ethynyl) porphyrin Zinc (II)]

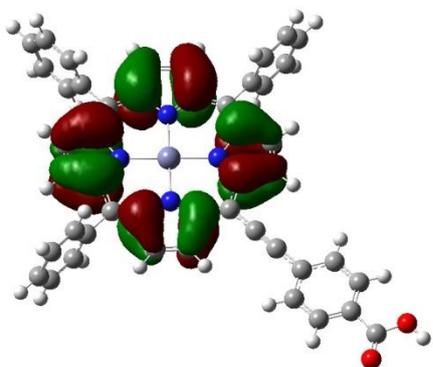
เท่ากับ 3.06, 2.99, 2.76 และ 2.67 eV ตามลำดับ เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน HOMO กับ ระดับพลังงาน LUMO ดังแสดงผลในรูปที่ 4.27 พบว่าการกระจายตัวของอิเล็กตรอนใน HOMO มีการกระจายตัวภายในวงพอร์ไพรีน และเมื่อโมเลกุลนี้ดูดกลืนแสงพลังงานแสงจะกระตุ้นอิเล็กตรอนให้ไปอยู่ในระดับพลังงาน LUMO ซึ่งจากผลการคำนวณพบว่าการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในระดับ LUMO มีการกระจายออกจากวงพอร์ไพรีนมายังหมู่อัลไคน์และถ่ายโอนอิเล็กตรอนผ่านวงเบนซีนมายังหมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งหมู่คาร์บอกซิลิกทำหน้าที่ยึดเกาะกับสารกึ่งตัวนำเช่น ZnO หรือ TiO₂ จากผลที่ได้ดังกล่าวแสดงว่าหมู่แทนที่ชนิดนี้ช่วยในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากวงพอร์ไพรีนมาที่ตำแหน่งที่ยึดเกาะกับสารกึ่งตัวนำได้ดีขึ้น นอกจากนี้หมู่แทนที่ชนิดนี้ช่วยลดพลังงานแถบช่องว่าง โมเลกุล [5, 10, 15, triphenyl-20-(2-(4-carboxy phenyl) ethynyl) porphyrin Zinc (II)] มีพลังงานแถบช่องว่างเท่ากับ 2.76 eV เมื่อใช้ระเบียบวิธี TD-DFT คำนวณหาสมบัติทางการดูดกลืนแสงของโมเลกุล [5, 10, 15, triphenyl-20-(2-(4-carboxy phenyl) ethynyl) porphyrin Zinc (II)] พบพีคการดูดกลืนแสง B band และ Q band ที่ความยาวคลื่น 401.9 และ 531.2 นาโนเมตร ตามลำดับ



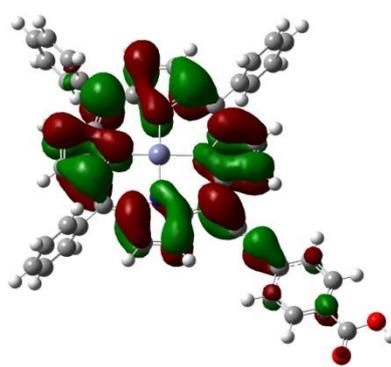
รูปร่างโมเลกุล (มุมมองด้านบน)



รูปร่างโมเลกุล (มุมมองด้านข้าง)



การกระจายตัวของอิเล็กตรอนใน HOMO



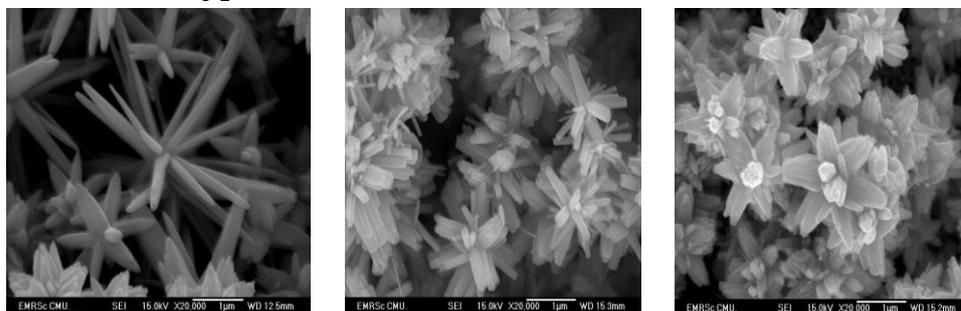
การกระจายตัวของอิเล็กตรอนใน LUMO



รูปที่ 4.27 รูปร่างโมเลกุลด้านบน ด้านข้าง และการกระจายตัวของอิเล็กตรอนใน HOMO และ LUMO ของ [5, 10, 15, triphenyl-20-(2-(4-carboxy phenyl) ethynyl) porphyrin Zinc (II)] ตามลำดับ

4.4 การเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

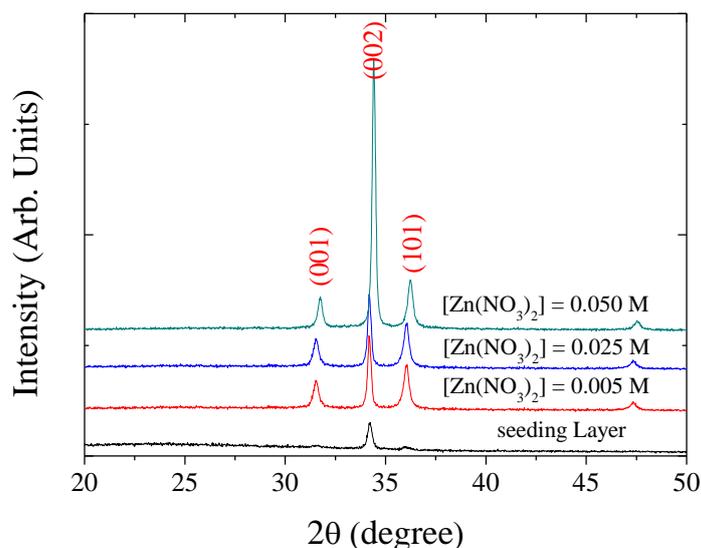
ได้ทำสังเคราะห์แท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้วโดยเทคนิค Aqueous Chemical Growth (ACG) พบว่าโครงสร้างจุลภาคของลวดนาโน ZnO เตรียมได้มีลักษณะเป็นแท่งนาโนคล้ายรูปดอกไม้ ดังรูปที่ 4.28 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ $Zn(NO_3)_2$ พบว่าขนาดของแท่งนาโนจะเพิ่มขึ้น



[$Zn(NO_3)_2$] 0.005 M 0.025 M 0.05 M

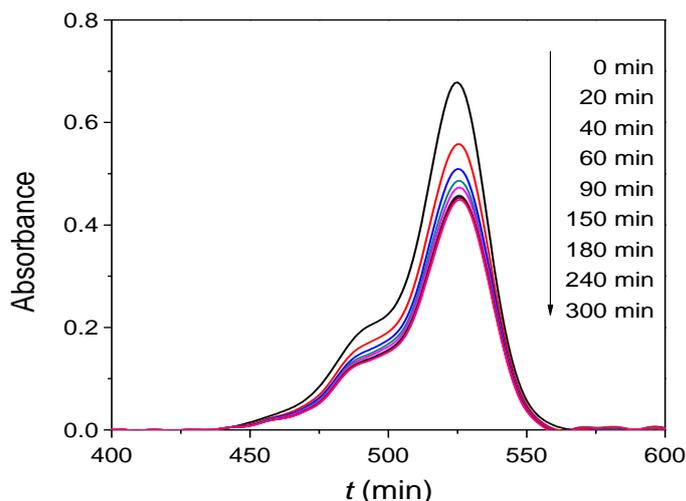
รูปที่ 4.28 โครงสร้างจุลภาคของแท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้ว เตรียมโดยเทคนิค ACG

จากการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าแท่งนาโน ZnO มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเวิร์ทไซต์ (JCPDS No. 36-1451) โดยไม่มีโครงสร้างอื่นเจือปน (รูปที่ 4.29) และพบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (002) มีความเข้มมากกว่าพีคอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าแท่งนาโน ZnO ที่เตรียมได้มีการเรียงตัวที่เป็นระเบียบสูงในแนวแกน c

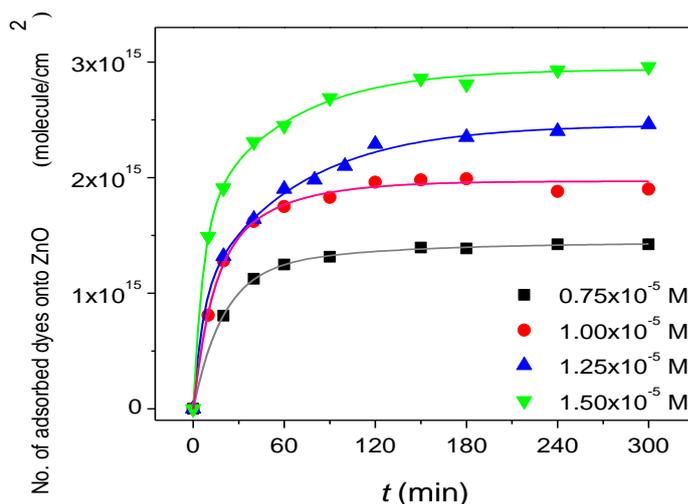


รูปที่ 4.29 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้ว เตรียมโดยเทคนิค ACG

ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมอีโอซินไวต่อการดูดซับสีย้อมบนแท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้ว ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อมเท่ากับ 0.75×10^{-5} M 1.00×10^{-5} M 1.25×10^{-5} M และ 1.50×10^{-5} M ตัวอย่างของสเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมที่เหลือจากการถูกดูดซับ ณ เวลาต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 0.75×10^{-5} M แสดงดังรูปที่ 4.30 สำหรับรูปที่ 4.31 แสดงปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับต่อพื้นที่ของแท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้ว (q_t) ณ เวลา t ใดๆ ทั้งก่อนและหลังเวลาที่สมดุล



รูปที่ 4.30 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อมที่เหลือจากการถูกดูดซับ ณ เวลาต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 0.75×10^{-5} M

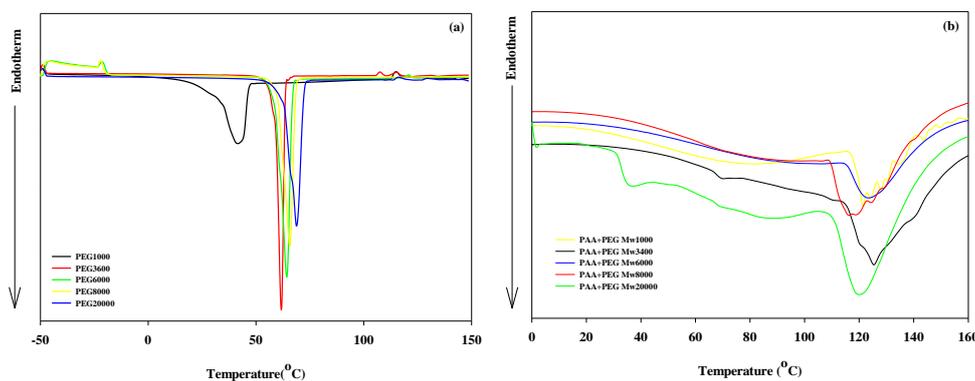


รูปที่ 4.31 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสีย้อมที่ถูกดูดซับต่อพื้นที่ของแท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้วและเวลา ณ ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ

พบว่าสัมประสิทธิ์การดูดซับจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม สัมประสิทธิ์การดูดซับจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมอีโอซินไวไฟเพิ่มขึ้น การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมอีโอซินไวไฟทำให้มีปริมาณการดูดซับสีย้อมบนแท่งนาโน ZnO บนกระจกแก้ว เพิ่มขึ้นด้วยซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่ม driving force ของ concentration gradient แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมนับเป็นตัวแปรสำคัญที่มีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดซับสีย้อมอีโอซินไวไฟบนแท่งนาโน ZnO โดยที่เวลาสมดุล (equilibrium time) คือ เวลาที่มีการดูดซับสีย้อมอีโอซินไวไฟบนแท่งนาโนซึ่งค่ออกไซด์คงที่ จากรูปที่ 4.31 พบว่าเวลาสมดุลจะอยู่ที่ 180 นาทีสำหรับสีย้อมความเข้มข้น 0.75×10^{-5} M และ 1.00×10^{-5} M และที่ 240 นาทีสำหรับสีย้อมความเข้มข้น 1.25×10^{-5} M และ 1.50×10^{-5} M และพบว่าอัตราเร็วในการดูดซับสีย้อมช่วงแรกจะเร็วมากและค่อยๆ ช้าลงจนกระทั่งคงที่และเข้าสู่สมดุล

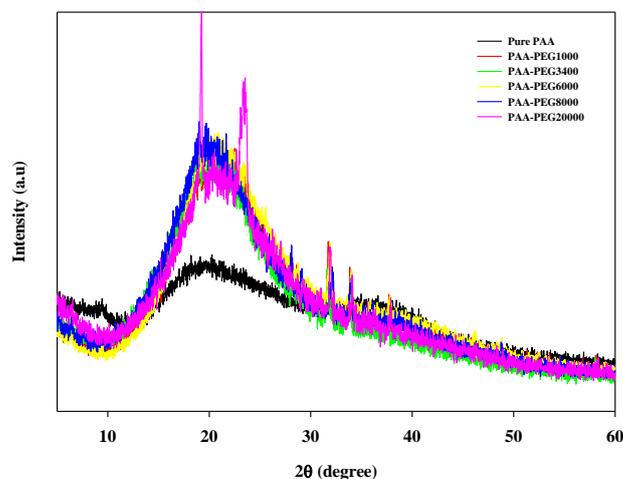
4.6 การพัฒนาระบบอิเล็กโทรไลต์เพื่อเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ได้เตรียมระบบพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์สองระบบ คือ คอมพอสิตพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ (composite polymer electrolyte; CPE) และไฮบริดเจลพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ (hybrid gel polymer electrolyte; HGPE) รูปที่ 4.32 แสดง DSC-thermogram ของ PEG ที่น้ำหนักโมเลกุลต่างๆ และระบบไฮบริดเจลพอลิเมอร์ พบว่าอุณหภูมิในการหลอมเหลวของ PEG อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 65 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิในการหลอมเหลวจะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล สำหรับระบบไฮบริดเจลพอลิเมอร์จะพบอุณหภูมิการทรานซิชันคล้ายแก้ว (glass transition temperature) เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของที่เติมเข้าไปสูงขึ้นจะทำให้อุณหภูมิในการหลอมเหลวหายไป ดังนั้นระบบไฮบริดเจลพอลิเมอร์ที่ทำการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงมีความเป็นอสัณฐานน้อยกว่า



รูปที่ 4.32 DSC-thermograms ของ (a) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่างๆ (b) ไฮบริดเจลพอลิเมอร์ที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่แตกต่างกัน

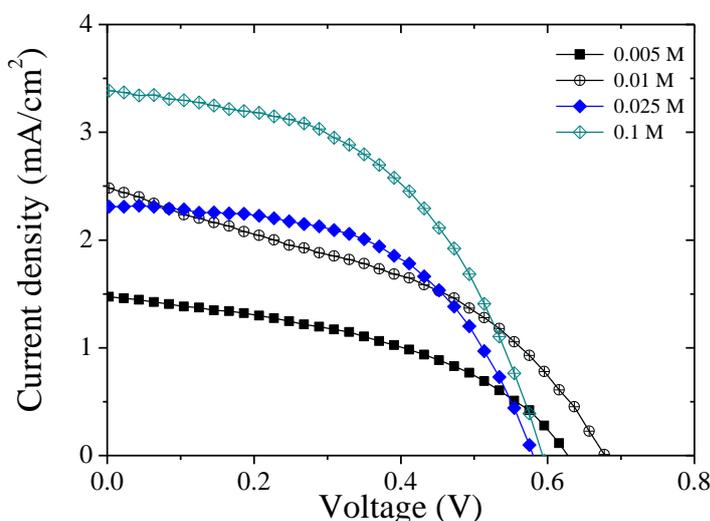
จากรูปที่ 4.33 แสดงสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ PAA พบว่ามีพีคที่กว้างในช่วง 2θ เท่ากับ 10° ถึง 45° แสดงถึงปริมาณของผลึกที่ลดลง โดยระบบของ PAA-PEG จะมีความเป็นอสัณฐานมากขึ้นเมื่อมีการเติม PEGm มีน้ำหนักโมเลกุลสูงลงในระบบไฮบริดเจลพอลิเมอร์ โดยผลที่ได้มีความสอดคล้องกับผลของ DSC



รูปที่ 4.33 สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ PAA and PAA-PEG ที่น้ำหนักโมเลกุลต่างๆที่ไม่ผ่านการแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

4.7 ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

ได้ศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ภายใต้สภาวะแสงอาทิตย์จำลอง AM 1.5G ความเข้มแสง 100 mW/cm^2 โดยขนาดพื้นที่ของเซลล์แสงอาทิตย์เท่ากับ 0.20 cm^2 ($1.0 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$) ใช้แท่งนาโน ZnO เตรียมโดยเทคนิค ACG บนกระจกนำไฟฟ้าเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน มีโมเลกุล N3 (*cis*-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4-4'-dicarboxylate)ruthenium(II)) เป็นสีย้อมไวแสง ใช้ระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์เหลว $0.05 \text{ M LiI}/0.05 \text{ M I}_2$ ใน GBL และ NMP (70:30 vol.%) กราฟความสัมพันธ์กระแสไฟฟ้า-ศักย์ไฟฟ้า (I-V) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงบนลวดนาโนสารกึ่งตัวนำ ZnO ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ความเข้มข้นต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.34 ค่าพารามิเตอร์ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงสรุปดังตารางที่ 4.1 พบว่าประสิทธิภาพจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ เพิ่มขึ้น และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1.26% เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ เท่ากับ 0.1 M

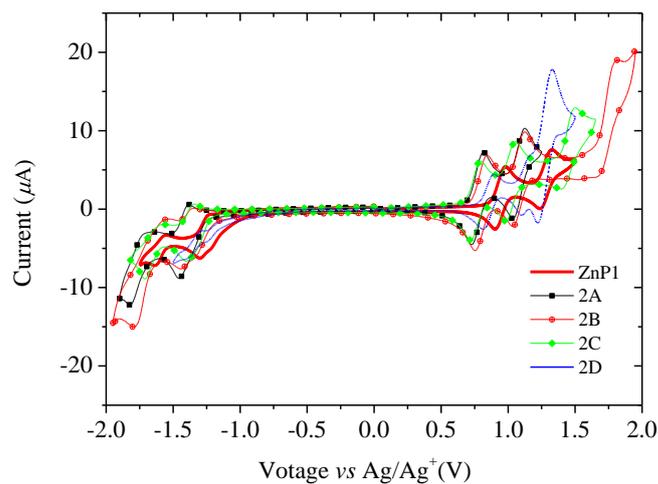


รูปที่ 4.34 กราฟความสัมพันธ์ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงบนลวดนาโนสารกึ่งตัวนำ ZnO ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ความเข้มข้นต่างๆ

ตารางที่ 4.1 ค่าพารามิเตอร์ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงบนลวดนาโนสารกึ่งตัวนำ ZnO ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ความเข้มข้นต่างๆ

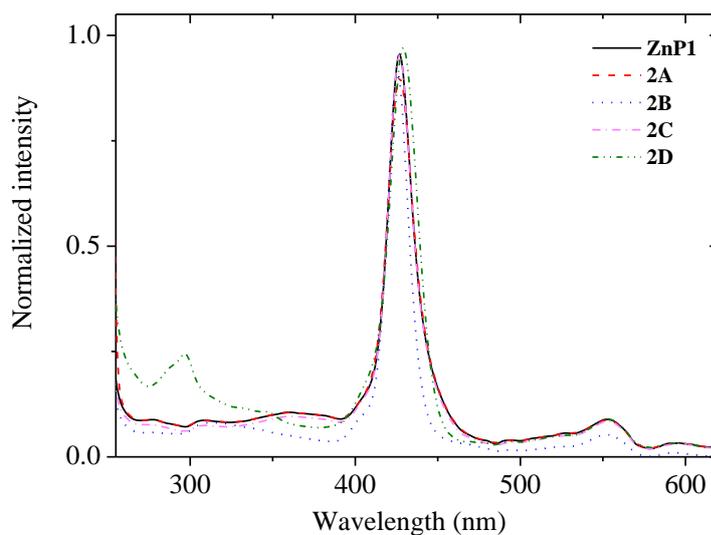
ความเข้มข้นของ (M)	พารามิเตอร์			
	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η_{cell} (%)
0.005	1.47	0.62	0.43	0.50
0.010	2.48	0.67	0.40	0.86
0.025	2.31	0.58	0.54	0.91
0.100	3.38	0.59	0.50	1.26

รูปที่ 4.35 แสดงผลแสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของโมเลกุลสีย้อมไวแสงที่สังเคราะห์ได้ พบว่าโมเลกุลสีย้อมทุกโมเลกุลมีความเสถียรทางไฟฟ้าเคมี



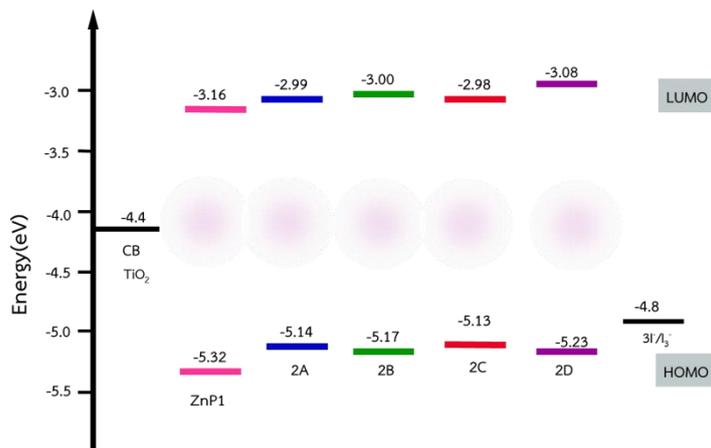
รูปที่ 4.35 กราฟ Cyclic voltammogram ของโมเลกุลสี่อ้อมไวแสง

ผลการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของโมเลกุลสี่อ้อมไวแสงแสดงดังรูปที่ 4.36 พบว่าโมเลกุลสี่อ้อมทุกตัวแสดงลักษณะเอกลักษณะการดูดกลืนแสงของวงฟอร์ไพรีนที่มีทั้ง S-band ที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร และ Q-band ที่ความยาวคลื่นประมาณ 550 นาโนเมตร



รูปที่ 4.36 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของโมเลกุลสี่อ้อมไวแสง

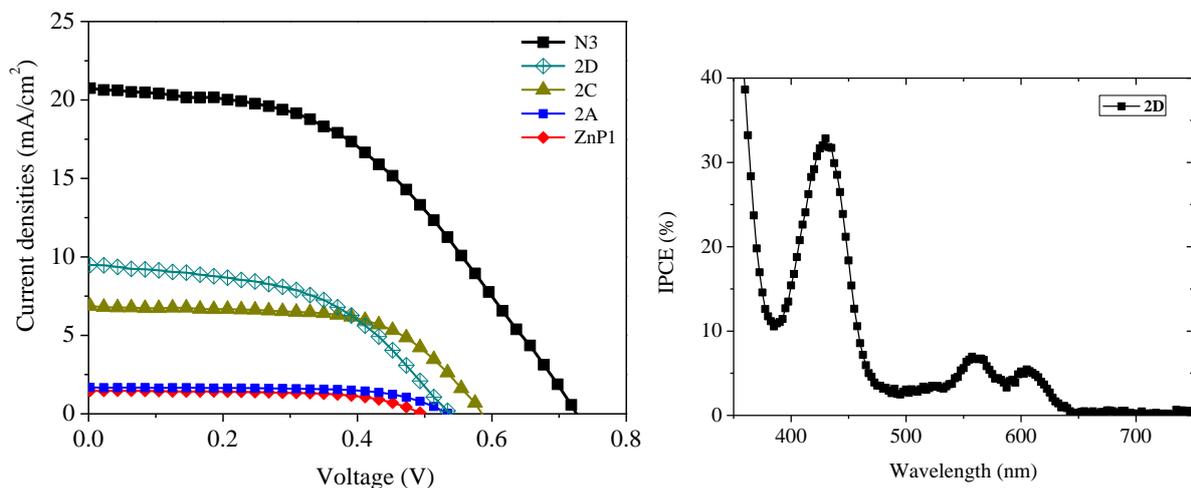
จากผลการทดลองสมบัติทางไฟฟ้าและการดูดกลืนแสงสามารถคำนวณระดับพลังงาน HOMO และ LUMO โมเลกุลสี่อ้อมไวแสงได้ดังรูปที่ 4.37 พบว่าโมเลกุลมีระดับพลังงานที่เหมาะสมสำหรับเป็นโมเลกุลสี่อ้อมไวแสงของเซลล์ไฟฟ้าแสงอาทิตย์ชนิดสี่อ้อมไวแสงได้



รูปที่ 4.37 ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO โมเลกุลสีย้อมไวแสง

รูปที่ 4.38 แสดงกราฟความสัมพันธ์ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้โมเลกุลพอร์ไพรินเป็นสีย้อมไวแสง เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ขนาดพื้นที่เท่ากับ 0.20 cm² โดยใช้อนุภาคนาโน TiO₂ บนกระจกนำไฟฟ้า FTO เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน และสารละลายอิเล็กโทรไลต์เหลว 0.05 M LiI/0.05 M I₂ ใน GBL และ NMP (70:30 vol%) พบว่าประสิทธิภาพรวมการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ η_{cell} เท่ากับ 0.6% เมื่อใช้สีย้อมพอร์ไพริน ZnP1 และ 2A การเพิ่มหมู่ให้อิเล็กตรอนฟลูออรีนแก่วงพอร์ไพรินทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เพิ่มขึ้น 6 เท่า มีค่า η_{cell} เท่ากับ 3.0% และ 3.1% สำหรับสีย้อมพอร์ไพริน 2C และ 2D ตามลำดับ ขณะที่โมเลกุลสีย้อม N3 ให้ค่าประสิทธิภาพเท่ากับ 7.5% นอกจากนี้ยังพบว่ากราฟ IPCE ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้โมเลกุลพอร์ไพรินเป็นสีย้อมไวแสง มีลักษณะเหมือนสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายโมเลกุลเหล่านั้น ดังตัวอย่างกราฟของโมเลกุล IPCE 2D

2D



รูปที่ 4.38 กราฟความสัมพันธ์ J-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้โมเลกุลพอร์ไพรินเป็นสีย้อมไวแสง และกราฟ IPCE ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้โมเลกุลพอร์ไพริน 2D เป็นสีย้อมไวแสง

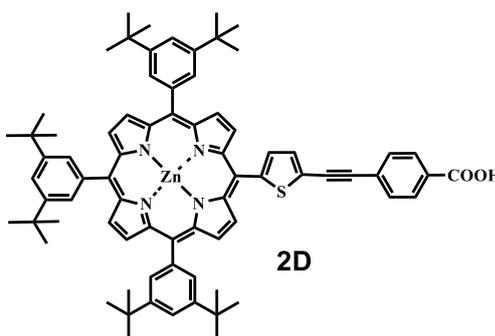
บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ได้สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุพันธ์สารไวแสงพอร์ไฟรินที่มีสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอกซิลที่ปลายและไพคอนจูเกต โดยอนุพันธ์ ethynylphenylporphyrin carboxylic acid เป้าหมายสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Sonogashira coupling ของอนุพันธ์ halodophenylporphyrin กับอนุพันธ์ของ ethynyl aromatic ester ตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส โมเลกุลเป้าหมายสามารถสังเคราะห์ขึ้นในปริมาณสูง โครงสร้างของพอร์ไฟรินเหล่านี้พิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ และ FTIR

ได้เตรียมแท่งนาโนของสารกึ่งตัวนำซิงค์ออกไซด์ลงบนแผ่นรองรับกระจกนำไฟฟ้า FTO โดยวิธี Aqueous chemical growth method ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายซิงค์ไนเตรต และระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่ารูปร่างของ แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีลักษณะคล้ายดอกไม้ ความหนาแน่นและขนาดของแท่งนาโนจะมีความเข้มข้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายซิงค์ไนเตรตมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มากขึ้น ความยาวของแท่งนาโนจะเพิ่มขึ้น โครงสร้างผลึกของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าโครงสร้างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จะเป็นแบบเฮกซะโกนัลเวิร์ทไซด์ (Hexagonal Wurtzite structure) และจากการศึกษาผลของประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงโดยใช้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกาะอยู่บนแผ่นรองรับที่เป็นกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยการวัดสมบัติทางไฟฟ้าจากรูปกราฟระหว่างกระแส-ศักย์ไฟฟ้า (I-V Curve) ภายใต้ความเข้มแสง 80 mW/cm^2 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายซิงค์ไนเตรต และระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์จะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายซิงค์ไนเตรตเท่ากับ 0.1 M และระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ 48 ชั่วโมงนั้นจะให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดคือ 1.26% และ 0.93% ตามลำดับ

จากการศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยใช้สีย้อมไวแสงโมเลกุลพอร์ไฟรินที่ได้สังเคราะห์ขึ้น พบว่าโมเลกุลสีย้อมไวแสง 2D มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าสูงสุด เท่ากับ 3.1% คิดเป็นร้อยละ 50 ของโมเลกุลสีย้อมมาตรฐาน N3



บทที่ 6
เอกสารอ้างอิง

1. O'regan, B.; Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991, 353 (6346), 737-740.
2. Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Gratzel, M.; Officer, D. L., Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (32), 11760-11762.
3. Hara, K.; Sugihara, H.; Singh, L. P.; Islam, A.; Katoh, R.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Murata, S.; Arakawa, H., New Ru(II) phenanthroline complex photo sensitizers having different number of carboxyl groups for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 2001, 145 (1-2), 117-122.
4. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Lagref, J. J.; Liska, P.; Comte, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Schenk, K.; Graetzel, M., Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews* 2004, 248 (13-14), 1317-1328.
5. Saito, Y.; Azechi, T.; Kitamura, T.; Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S., Photo-sensitizing ruthenium complexes for solid state dye solar cells in combination with conducting polymers as hole conductors. *Coordination Chemistry Reviews* 2004, 248 (13-14), 1469-1478.
6. Hao, S. C.; Wu, J. H.; Huang, Y. F.; Lin, J. M., Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy* 2006, 80 (2), 209-214.
7. Suri, P.; Panwar, M.; Mehra, R. M., Photovoltaic performance of dye-sensitized ZnO solar cell based on Eosin- Y photosensitizer. *Materials Science-Poland* 2007, 25 (1), 137-144.
8. Sayama, K.; Tsukagoshi, S.; Hara, K.; Ohga, Y.; Shinpou, A.; Abe, Y.; Suga, S.; Arakawa, H., Photoelectrochemical Properties of J Aggregates of Benzothiazole Merocyanine Dyes on a Nanostructured TiO₂ Film. *The Journal of Physical Chemistry B* 2002, 106 (6), 1363-1371.
9. a) Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S., High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126 (39), 12218-12219. b) Otaka, H.; Kira, M.; Yano, K.; Ito, S.; Mitekura, H.; Kawata, T.; Matsui, F., Multi-colored dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 2004, 164 (1-3), 67-73.
- 10.a) Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H., Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-

- sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107 (2), 597-606. b) Hara, K.; Tachibana, Y.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H., Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2003, 77 (1), 89-103. c) Hara, K.; Wang, Z. S.; Sato, T.; Furube, A.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S., Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (32), 15476-15482.
11. Kim, S.; Lee, J. K.; Kang, S. O.; Ko, J.; Yum, J. H.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Di Censo, D.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., Molecular engineering of organic sensitizers for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128 (51), 16701-16707.
 12. Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K., Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128 (44), 14256-14257.
 13. Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T.; Yanagida, S., Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells. *Chemistry of Materials* 2004, 16 (9), 1806-1812.
 14. Dentani, T.; Funabiki, K.; Jin, J. Y.; Yoshida, T.; Minoura, H.; Matsui, M., Application of 9-substituted 3,4-perylenedicarboxylic anhydrides as sensitizers for zinc oxide solar cell. *Dyes and Pigments* 2007, 72 (3), 303-307.
 15. Kay, A.; Graetzel, M., Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry* 1993, 97 (23), 6272-6277.
 16. Boschloo, G. K.; Goossens, A., Electron Trapping in Porphyrin-Sensitized Porous Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry* 1996, 100 (50), 19489-19494.
 17. Cherian, S.; Wamser, C. C., Adsorption and Photoactivity of Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104 (15), 3624-3629.
 18. Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A., Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B* 1997, 101 (23), 4490-4493.
 19. Kamat, P. V.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. K., Photosensitization of Nanocrystalline Semiconductor Films. Modulation of Electron Transfer between Excited Ruthenium Complex and SnO₂ Nanocrystallites with an Externally Applied Bias. *The Journal of Physical Chemistry* 1996, 100 (12), 4900-4908.
 20. Hoyer, P.; Weller, H., Potential-Dependent Electron Injection in Nanoporous Colloidal ZnO Films. *The Journal of Physical Chemistry* 1995, 99 (38), 14096-14100.

21. Rensmo, H.; Keis, K.; Lindström, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E.; Wang, L. N.; Muhammed, M., High Light-to-Energy Conversion Efficiencies for Solar Cells Based on Nanostructured ZnO Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* 1997, 101 (14), 2598-2601.
22. Lenzmann, F.; Krueger, J.; Burnside, S.; Brooks, K.; Gratzel, M.; Gal, D.; Ruhle, S.; Cahen, D., Surface photovoltage spectroscopy of dye-sensitized solar cells with TiO₂, Nb₂O₅, and SrTiO₃ nanocrystalline photoanodes: Indication for electron injection from higher excited dye states. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105 (27), 6347-6352.
23. Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H., Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye. *Chemistry of Materials* 1998, 10 (12), 3825-3832.
24. Lenzmann, F.; Nanu, M.; Kijatkina, O.; Belaidi, A., Substantial improvement of the photovoltaic characteristics of TiO₂/CuInS₂ interfaces by the use of recombination barrier coatings. *Thin Solid Films* 2004, 451, 639-643.
25. Tennakone, K.; R. R. A. Kumara, G.; R. M. Kottegoda, I.; P. S. Perera, V., An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc. *Chemical Communications* 1999, 0 (1), 15-16.
26. Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. D., Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials* 2005, 4 (6), 455-459.
27. Baxter, J. B.; Walker, A. M.; van Ommering, K.; Aydil, E. S., Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* 2006, 17 (11), S304-S312.
28. Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Grätzel, M., The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications. *Journal of The Electrochemical Society* 1996, 143 (10), 3099-3108.
29. Matsumoto, H.; Matsuda, T.; Tsuda, T.; Hagiwara, R.; Ito, Y.; Miyazaki, Y., The application of room temperature molten salt with low viscosity to the electrolyte for dye-sensitized solar cell. *Chemistry Letters* 2001, (1), 26-27.
30. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Gratzel, M., A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107 (48), 13280-13285.
31. Yamanaka, N.; Kawano, R.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Watanabe, M.; Yanagida, S., Ionic liquid crystal as a hole transport layer of dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* 2005, (6), 740-742.
32. Matsui, H.; Okada, K.; Kawashima, T.; Ezure, T.; Tanabe, N.; Kawano, R.; Watanabe, M., Application of an ionic liquid-based electrolyte to a 100 mm x 100 mm sized dye-

- sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 2004, 164 (1-3), 129-135.
33. Noda, A.; Watanabe, M., Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts. *Electrochimica Acta* 2000, 45 (8-9), 1265-1270.
34. Kawano, R.; Matsui, H.; Matsuyama, C.; Sato, A.; Susan, M.; Tanabe, N.; Watanabe, M., High performance dye-sensitized solar cells using ionic liquids as their electrolytes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 2004, 164 (1-3), 87-92.
35. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M., A solvent-free, SeCN⁻/(SeCN³⁻) based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126 (23), 7164-7165.
36. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1977, 0 (16), 578-580.
37. Kubo, W.; Murakoshi, K.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Yanagida, S., Fabrication of Quasi-solid-state Dye-sensitized TiO₂ Solar Cells Using Low Molecular Weight Gelators. *Chemistry Letters* 1998, 27 (12), 1241-1242.
38. Stathatos, E.; Lianos, P.; Vuk, A. S.; Orel, B., Optimization of a quasi-solid-state dye-sensitized photoelectrochemical solar cell employing a ureasil/sulfolane gel electrolyte. *Advanced Functional Materials* 2004, 14 (1), 45-48.
39. Nogueira, A. F.; Alonso-Vante, N.; De Paoli, M.-A., Solid-state photoelectrochemical device using poly(o-methoxy aniline) as sensitizer and an ionic conductive elastomer as electrolyte. *Synthetic Metals* 1999, 105 (1), 23-27.
40. Nogueira, A. F.; De Paoli, M. A.; Montanari, I.; Monkhouse, R.; Nelson, J.; Durrant, J. R., Electron transfer dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells using a polymer electrolyte. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105 (31), 7517-7524.
41. Nogueira, A. F.; Durrant, J. R.; De Paoli, M. A., Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte. *Advanced Materials* 2001, 13 (11), 826-829.
42. Stillman, M., Mack, J., Kobayashi, N., Theoretical aspects of the spectroscopy of porphyrins and phthalocyanines *Journal of Porphyrins Phthalocyanines* 2002, 6 296-300.
43. Sundholm, D., Interpretation of the electronic absorption spectrum of free-base porphyrin using time-dependent density-functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2000, 2 (10), 2275-2281.

44. van Gisbergen, S. J. A.; Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J., Time-dependent density functional calculations on the electronic absorption spectrum of free base porphyrin. *The Journal of Chemical Physics* 1999, 111 (6), 2499-2506.
45. Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *The Journal of Chemical Physics* 1998, 109 (19), 8218-8224.
46. Nguyen, K. A.; Day, P. N.; Pachter, R., Effects of halogenation on the ionized and excited states of free-base and zinc porphyrins. *The Journal of Chemical Physics* 1999, 110 (18), 9135-9144.
47. Parusel, A. B. J.; Ghosh, A., Density Functional Theory Based Configuration Interaction Calculations on the Electronic Spectra of Free-Base Porphyrin, Chlorin, Bacteriochlorin, and cis- and trans-Isobacteriochlorin. *The Journal of Physical Chemistry A* 2000, 104 (11), 2504-2507.
48. Oakes, R. E.; Bell, S. E. J., DFT Studies of the Resonance Raman Spectra of Ground and Excited Triplet State Free Base meso-Tetraphenylporphyrin (H2TPP). *The Journal of Physical Chemistry A* 2003, 107 (50), 10953-10959.
49. Oakes, R. E.; Spence, S. J.; Bell, S. E. J., Resonance Raman and DFT Studies of Tetra-tert-butyl Porphine: Assignment of Strongly Enhanced Distortion Modes in a Ruffled Porphyrin. *The Journal of Physical Chemistry A* 2003, 107 (16), 2964-2973.
50. Cramariuc, O.; Hukka, T. I.; Rantala, T. T., A DFT study of asymmetric meso-substituted porphyrins and their zinc complexes. *Chemical Physics* 2004, 305 (1-3), 13-26.
51. Cramariuc, O.; Hukka, T. I.; Rantala, T. T., Time-Dependent Density Functional Calculations on the Electronic Absorption Spectra of an Asymmetric Meso-Substituted Porphyrin and Its Zinc Complex. *The Journal of Physical Chemistry A* 2004, 108 (43), 9435-9441.
52. Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Humphry-Baker, R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., Efficient Light Harvesting by Using Green Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (32), 15397-15409.
53. Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Officer, D. L.; Campbell, W. M., A DFT study of the optical properties of substituted Zn(II)TPP complexes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 2006, 759 (1-3), 17-24.

ผลลัพธ์งานวิจัย

ผลลัพธ์	ทางตรง (หน่วยนับ)
องค์ความรู้	<p>- ได้สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุพันธ์สารไวแสงพอร์ไฟรินที่มีสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอกซิลที่ปลายและไพคอนจูเกต</p> <p>- การเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์และระบบอิเล็กทรอนิกส์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง</p> <p>- การสร้างและศึกษาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง</p>
บทความทางวิชาการ	<p>- Moonsin, P.; Sirithip, K.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., meso-Multi(iodophenyl) porphyrins: synthesis, isolation and identification. Tetrahedron Letters, 2011, 37, 4795-4798</p> <p>- P.; Sirithip, K.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Novel porphyrins dyes for efficient dye-sensitized solar cells. Tetrahedron, 2012, accepted</p>
เอกสารประกอบการประชุม/สัมมนาในและต่างประเทศ	<p><u>กนกกรณ์ ศิริทิพย์</u>, เขาวลิต เสาร์เวียง, ทินกร แก้วอินทร์, วินิช พรหมอารักษ์, ทวีศักดิ์ สูดยอดสุขการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารไวแสงพอร์ไฟรินสำหรับใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์, The 3rd UBU - Research Conference (UBRC 3), 28 - 29 กรกฎาคม 2552 อุบลราชธานี</p> <p>- Sirithip, K.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., New porphyrins dyes for dye-sensitized solar cells. PERCH-CIC Congress VII, 3 - 9 พฤษภาคม 2552, ชลบุรี</p> <p>- Sirithip, K.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., New porphyrins dyes for dye-sensitized solar cells. PACCON 2010, 21 - 23 มกราคม 2553, อุบลราชธานี</p>
การผลิตบุคลากร นักศึกษาปริญญาโท	<p>นายศักดิ์ชัย วงศ์เพ็ญ</p> <p>นางสาวกนกกรณ์ ศิริทิพย์</p>
เอกสารทางวิชาการ รายงานฉบับสมบูรณ์	<p>เรื่อง การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ลดนาโนชนิดสีย้อมไวแสง โดยมีพอร์ไฟรินชนิดใหม่เป็นสีย้อมไวแสง</p>
วิทยานิพนธ์ นักศึกษาปริญญาโท	<p>เรื่อง การเตรียมผลึกแท่งนาโนของสารกึ่งตัวนำซิงค์ออกไซด์สำหรับใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง</p> <p>โดย นายศักดิ์ชัย วงศ์เพ็ญ</p> <p>เรื่อง การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารไวแสงพอร์ไฟรินสำหรับอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์</p> <p>โดย นางสาวกนกกรณ์ ศิริทิพย์</p>

