

訪問日 2016年6月7日

広島大学大学院 工学研究院 物質化学工学部門 応用化学専攻 大山 陽介 准教授

研究題名：Type-I/Type-II 型光増感色素と表面改質酸化チタン電極を用いた高効率な色素増感太陽電池の開発

広島大学・大山陽介先生を訪ねて

先生は機能性色素が専門で、機能を持った色素、オプトエレクトロニクスデバイス、有機 EL、色素増感太陽電池などのデバイスに応用できる有機色素の開発をしています。当日は今までの研究の経緯の中で、世界で最初の発表となった、擦ると蛍光を発するメカノフルオロクロミック色素、試料中の微量水分量を蛍光発光で検出する水センサ、それから助成テーマである Type- I /Type- II 型光増感色素と研究の流れが分かるようご説明いただきました。

メカノフルオロクロミック色素は紫外線を当てると蛍光色を発し、擦るという外部の刺激により変色、それをある温度に加熱するとまた元の色に戻り、これを何回も繰り返せるものです。この言葉は今では世界的に通用していますが、最初に先生が命名したそうで、世の中では活発な研究がなされているようです。フォトクロミズムは開環・閉環など化学構造の変化を利用していますが、先生が開発した D-n-A 型蛍光性色素は結晶構造が変化します。最初は綺麗な層構造をしていますが、擦ると一瞬で、層構造が崩れてアモルファス構造になります。結晶構造が緩い有機分子で、X線回折により、むしろアモルファス状態の方が密度が 10%程度大きくなるようです。一般的にはアモルファスになると疎になるイメージを持ちますが、水から氷になると密度が低くなるのと同じです。アモルファス状態から結晶化温度まで加熱すると元の層構造に戻るわけです。レッドシフトする系、ブルーシフトする系の両方を見つけています。カーシャ理論により遷移モーメントの相関から、結晶構造とアモルファス状態間での双極子間相互作用や分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用の可逆的な変化に起因していることを明らかにしました。分子には双極子モーメントがあり、各種の置換基を導入することで双極子モーメントを色々変化させた結果、双極子モーメントが 5debye 位の大きさを持つ色素がメカノフルオロクロミック現象を示し、それ以上でもそれ以下でも示さないようです。丁度 5debye 位で 87nm 位の大きな長波長シフトをします。残念ながら特許出願をせず、現在研究は中断しているようです。

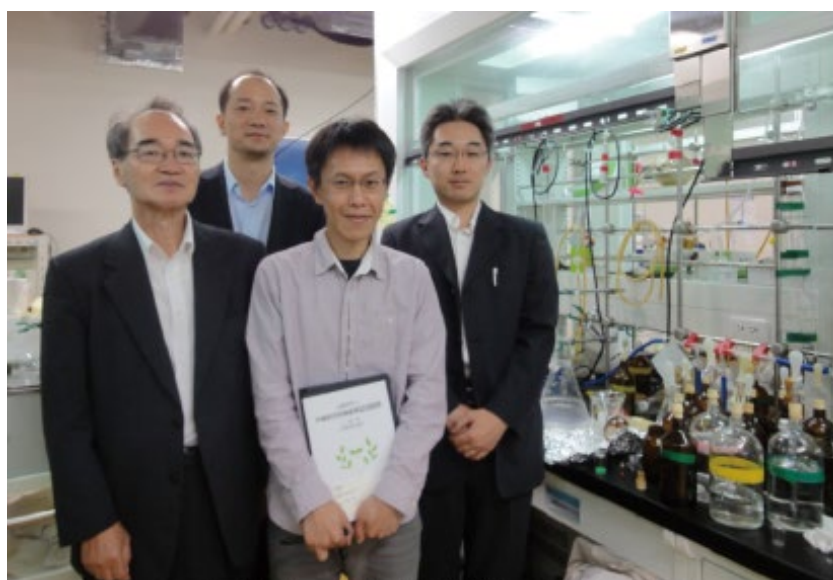
水センサですが、現状検出限界は 0.001wt%と、通常使われるカールフィッシャー法より 1桁大きいようです。特許を 2件取得してロイヤリティも得ているようです。ブラックライトを当てれば、試料中に水があるかを検出できる色素です。これは学生がたまたま水分を含んだ古い溶媒を使ったことから見出したとのことです。水を検出してひかるものは意外とないようで、これは光誘起電子移動と呼ばれています。非常によく光るアントラセンの骨格に、メチレン基を挟んで電子供与性のアミノ基を入れますと、このアントラセン骨格はひからなくなります。カルボン酸は純粋な有機溶媒中ではプロトン解離しませんが、水が存在するとプロトン解離し、アミンは双性イオン構造をとり、それにより光誘起電子移動が抑制されて光ることを見つけました。カルボン酸はプロトン解離が小さく感度が低いため、ルイス酸に替えてボロン酸にすると、検出限界が 0.1 から 0.001wt%と大きく向上しました。電子吸引性の置換基を入れるとルイス酸性が上がって平衡反応が右に進みます。pH センサ、血糖値用のグルコースセンサにも使われているようです。これから本格的に取り組みたいテーマのようです。

色素増感太陽電池 (DSC) は 2006 年に始めた後発組のようですが、2011 年に先生は、TiO<sub>2</sub> 電極にピリジン系色素を吸着させることを世界で最初に発表したとのこと。作るのが大変な複素多環系の色素でカルバゾールから作ります。TiO<sub>2</sub> 表面は、Ti-OH のブレンスレッド酸サイトと、Ti むき出し

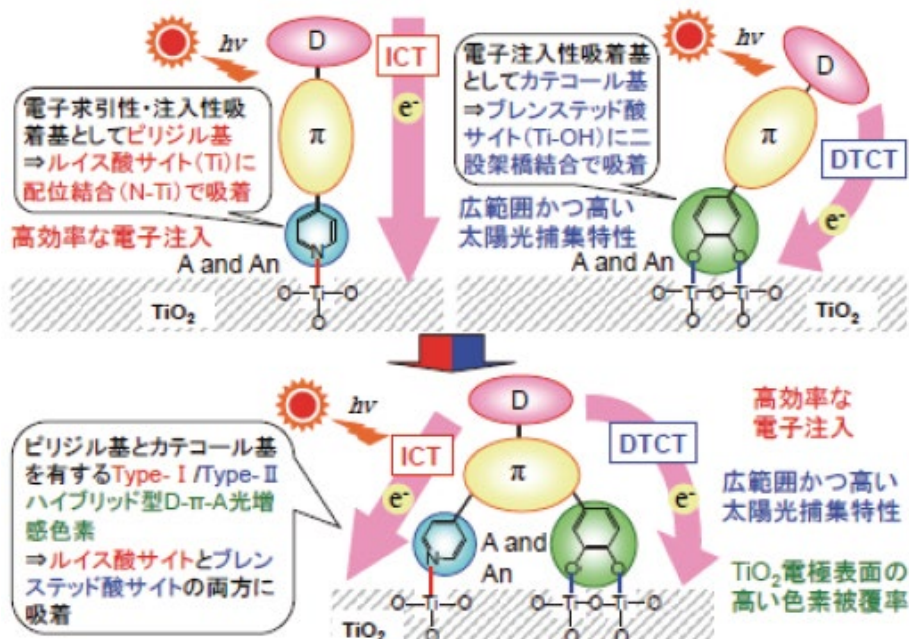
のルイス酸サイトからなり、殆どの研究者はブレンスレッド酸サイトにカルボキシル基と水酸基を吸着させていました。誰も注目しなかった、余っているルイス酸サイトを埋めようと、ルイス塩基を持ってきました。色素の開発は非常に活発ですが、ドナーは電子供与性と  $n$  共役系、アクセプターは電子吸引性で必ずカルボキシル基でした。先生の研究はこの鉄則に挑んだもので、単純な発想ですが誰も考えなかったブレイクスルーの初めです。これも学生が触媒化学の授業でピリジンが酸化物半導体にくっつきやすいと言ったのが始まりのようです。実際にカルボン酸の色素と同程度のピリジンの色素が吸着し、その上 2 つが共吸着出来ます。ブレンスレッド酸サイトにカルボン酸を着けた後、ルイス酸サイトに同量のピリジン色素を着けることで、光増感効率が 2 倍になり、異なる色素を使えば異なる波長の光を捕えることができます。色素が凝集して失活するのを防ぐためと、電解液のヨウ素と電極に注入される電子が再結合するのを防ぐために、カルバゾールを疎水性の置換基で覆っています。ピリジンはルイス酸サイトに着くしブレンスレッド酸サイトにも着き、IR スペクトルからピリジンが  $\text{TiO}_2$  電極に配位結合していることも分かりました。ピリジンもカルボン酸も同じ電子吸引性基なので、光の捕集波長、捕集効率は変わりませんが、問題は  $\text{TiO}_2$  電極への電子注入効率です。横軸に  $\text{TiO}_2$  上の色素吸着量、縦軸に電流値、いわゆる電子注入効率をプロットすると、従来のカルボン酸タイプとピリジンのタイプを比較すると、後者は前者の 2 倍の傾きになります。カルボキシル基では電子注入基としては不十分と言えます。 $n$  共役の配位結合により電子は障害なく移動できるためです。水素結合のピリジンは駄目です。今まではタイプ I の色素で、いわゆる LUMO から  $\text{TiO}_2$  半導体の伝導帯に電子が入るものですが、タイプ II は色素の LUMO から光励起により直接半導体の伝導帯に電子が入るものです。LUMO の制約がなくなり、長波長側の光を吸収できるようになります。LUMO は低くてもよくなります。カテコールが  $\text{TiO}_2$  とキレート錯体を作り、錯体の配位子から金属への電荷移動を利用します。今までのものは、金属から配位子への逆電子移動が起こり変換効率が低いという問題がありました。これを抑えるというのがカテコール系色素の分子設計のようです。ドナーと  $n$  共役系の 2 つの所に電子注入効率の良いピリジンと長波長の光を捕集してくれる短いタイプの  $n$  共役系色素を開発しようとしています。

常識に囚われずに原点から考えることの重要性を改めて認識した訪問でした。

(2016年6月7日訪問、技術参与・飯塚)



右から2人目が大山先生

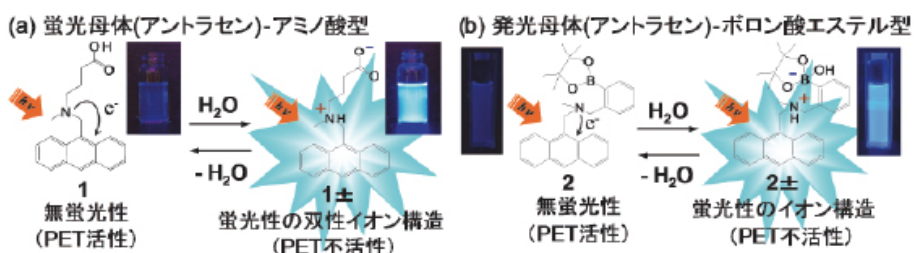


## Type-I /Type-II 型光増感色素を用いた太陽電池

### 光誘起電子移動(Photo-induced Electron Transfer: PET)を利用した蛍光性水センサー色素の開発

Y. Ooyama, M. Sumomogi et al.  
*Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9, 1314-1316.

Y. Ooyama, A. Matsugasako et al.  
1) *Chem. Commun.*, 2011, 47, 4448-4450.  
2) *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2011, 222, 52-55.  
3) *RSC Adv.*, 2012, 2, 7666-7668.



Y. Ooyama et al., 1) *RSC Adv.*, 2013, 3, 23255-23263; 2) *RSC Adv.*, 2014, 4, 25330-25333.  
大山陽介、播磨裕; 水分検出法; 特許第5288560号.