

報告番号	※甲	第	号
------	----	---	---

主論文の要旨

論文題目 フラボノイドを用いたカラフルで環境適合性を有する
色素増感太陽電池の研究

氏名 木村 友紀

論文内容の要旨

低炭素社会の実現に向けて、ほぼ無尽蔵なエネルギー源としての太陽光の利用拡大は重要である。その一つに太陽光発電がある。既に実用化されているシリコン系太陽電池では変換効率 27%が報告され、最近では新たな太陽電池としてペロブスカイト型太陽電池が急速に発展し、わずか7年ほどで 20%を記録した。これらと別に、次世代太陽電池として期待されるものに色素増感太陽電池 (DSSC) がある。1991年に Grätzel らがルテニウム錯体の有機色素で増感した酸化チタン膜を光電極とする多孔質半導体を用いて DSSC を作製し、変換効率 7%を達成したことで世界中から注目を集め、現在では変換効率は 12%に達している。他の太陽電池と比較して製造コストが安い上、軽量かつ柔軟性に優れ、低照度でも発電可能なことや多彩な色の電池が作製できる点で、シリコン系太陽電池に無い優位性を持つ。2015年には Grätzel の所属するスイス連邦工科大学の建物の窓にも用いられるなど、実用化も近い。しかし、このセルにはレアメタルを用いた有機金属錯体を用いられている上、現状では他の太陽電池と比較して、まだまだ耐久性と変換効率において改良の必要がある。

フラボノイド類は天然の植物色素で、多彩な発色とレアメタルを含まない増感色素であることを特徴として DSSC の研究がなされてきた。中でも花色素のアントシアニンは、モル吸光係数が高いことから光吸収特性に優れ、赤色から紫～青色と多彩な色を呈することができる。植物から抽出して利用でき毒性も無いため、環境適合性に優れている。しかし、変換効率が 1%以下と低い点が最も大きな問題となっていた。しかも、アントシアニンは単離の困難な化合物であり実用的な合成例も多くないため、従来の DSSC 研究では混合物を用いた報告が多く、構造と変換効率の関係についての詳細は明らかになっていなかった。

本研究では、純粋なアントシアニンを用いて DSSC を作製し、セルの作製条件の最適化

により、発色団の構造と変換効率の関係を調べた。さらにその結果に基づき、より効率を上げるための分子設計と増感色素の合成を行った。合成法の考案により、新規化合物を含めて多数の *O*-メチルケルセチン誘導体および *O*-メチルシアニジン誘導体を合成した。さらに、これらを用いて DSSC を作製してその性能評価を行った。

本論文は全5章からなる。

第1章では、DSSC の研究を概観し、研究課題について述べた。

第2章では、B 環部分の構造が異なる5種類のアントシアニン、ペラルゴニジン (**1**)、シアニジン (**2**)、デルフィニジン (**3**)、ペチュニジン (**4**)、マルビジン (**5**) の3位グルコシド体をそれぞれ食用豆種皮から単離し、これらを用いて DSSC を作製して性能を評価した。色素を吸着させる際の溶媒と濃度および吸着時間、添加剤の有無、酸化チタンの膜厚、電解質の種類を変えて各条件を検討した。**1** は橙色、**2** は紫色、**3** は青紫色、**4** は青色、**5** は薄いピンク色といずれも美しい色のセルを与え、**2**、**3**、**4** はアントシアニン分子が B 環部で酸化チタンと錯形成することによる色変化であると示唆された。添加剤に関しては、分子会合抑制剤として用いられるコール酸を用いると効率的な電子注入に寄与し、望まない電子の流れである逆電子移動が抑制され、変換効率を上げることができた。一方、DSSC で常用される TBP (4-*tert*-ブチルピリジン) はむしろ変換効率を悪くすることが明らかとなった。最適化した条件で、**4** が最高の変換効率 1.42% を達成した。**2** および **3** も 1% 以上の変換効率を示した。一方、**1** と **5** はこれらと比較すると変換効率は低く、これは、吸着量の低いことと吸着が弱いことが原因と推測された。さらに、3位の糖を加水分解して得たアントシアニジンで DSSC を作製して性能評価を実施したところ、いずれも3位グルコシド体の約半分の変換効率となった。糖は分子会合を抑制することで変換効率の上昇に貢献するものと推測された。

さらに、この結果の理論的な裏付けを得る目的で、(TiO₂)₃₈ のクラスターにアントシアニジンを吸着させた系を用いて TD-DFT 計算を行った。その結果、アントシアニジンは光吸収により HOMO から電子励起され LUMO へ遷移後、酸化チタン伝導帯へ電子注入される (Type I) の他、HOMO から酸化チタン伝導帯へ直接電子注入される (Type II) の機構も存在することを示唆する結果を得た。

第3章では、第2章の結果を受けて、より効率を上げるために増感色素の分子設計と合成を行った結果を述べた。増感色素の HOMO-LUMO 準位が酸化チタンの伝導帯と適合していないことが低効率の原因と考えられたので、比較的効率の良かったメチル化体を中心に設計し、8位に嵩高い電子供与基を導入することとした。まずフラボノール誘導体を合成し、これらの還元反応によりアントシアニジンへと変換する経路を考案した。ケルセチン (**9**) を出発原料として、ヨウ化メチル、または、硫酸ジメチルを用いて 3,5,7,3',4'-ペンタ-*O*-メチルケルセチン (**10**) を 80% 以上の収率で得た。**10** を BBr₃ または BCl₃ と TBAI を作用させることで、位置選択的な脱メチル化を行った。3,7,3',4'-テトラ-*O*-メチルケルセチン (**11**)、3,7,4'-トリ-*O*-メチルケルセチン (**12**)、3,7-ジ-*O*-メチルケルセチン (**13**)、および 7-*O*-メチルケルセチン (**14**) をそれぞれ結晶化あるいは簡単なカラム精製で得る方法を確立した。さらに、**10** の8位をヨード化後、鈴木-宮浦カップリング反応に供し、8位アリアル化体を合成

した。得られたケルセチン誘導体のアントシアニンへの変換反応を検討した結果、水素化アルミニウムリチウムを用いる還元と亜鉛末を用いるクレメンゼン還元とを基質により使い分けることで、いずれも 40-80%の収率で目的のシアニン誘導体を得る方法を確立できた。新規化合物を含め、合計 23 種類の化合物を合成した。

第 4 章では、第 3 章で合成した化合物を用いて DSSC を作製し、その発電効率の評価を行った。O-メチルケルセチン類については、メチル基の数による変換効率が $2 > 1 > 0 > 3 > 4 > 5$ の順となり、最も高い値を示したジ-O-メチル体 **13** で 0.82%であった。また、8 位にアリール基を導入することにより変換効率が向上し、嵩高い電子供与基の導入は効果があることが分かった。8-ナフチル-テトラ-O-メチル体 **20** で 1.04%の変換効率を示した。一方で O-メチルシアニンは、いずれも極めて低い変換効率しか示さず、糖が無いことにより分子会合が強く起こるためでは無いかと考えられる。O-メチルシアニンに関しては、8 位アリール基を導入しても変換効率はほとんど上昇しなかった。

第 5 章では、本研究を総括し、今後の研究課題とその展望について述べた。本研究では、B 環の構造が異なる 5 種類のアントシアニン 3-グルコシドを用いて太陽電池セルを作製し、その変換効率の系統的な調査を行った結果、B 環にカテコール構造を持つ色素の効率がより高く、この位置で酸化チタンと結合することを明らかにした。さらに、より高性能な DSSC の開発を目指し、分子設計した種々の新規化合物の大量合成経路の開発に成功した。合成した化合物は、単に DSSC の増感色素としてだけではなく、抗糖尿病や抗インフルエンザ作用が期待できるので、今後は機能性研究へも展開させたい。分子設計した増感色素は、既報と比較して変換効率の向上は見られなかったが、導入した置換基の効果は認められた。今回得られた結果は、量子化学計算の結果とも併せて考察することにより、より高効率な増感色素の設計につながるものと考えられる。