

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651091

研究課題名(和文) 高効率色素増感太陽電池を目指した天然色素の特性解明

研究課題名(英文) Studies toward efficient dye-sensitized solar cells using natural pigment

研究代表者

吉田 久美 (Yoshida, Kumi)

名古屋大学・情報科学研究科・教授

研究者番号：90210690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：アントシアニンを用いたカラフルで高効率な色素増感太陽電池の創成を目的に、自己組織化金属錯体色素のツククサ花弁色素コンメリニン、分子内会合により安定化される空色西洋アサガオ花弁色素のヘブンリーブルーアントシアニン、さらに、単純な構造のアントシアニン3-グルコシドのB環部分の構造だけが異なる色素を用い、同様に性能評価を行った。さらに、メチル化ケルセチン類、およびメチル化シアニン類を合成し、性能評価を行った。0.2-0.6%の性能であったが、B環構造が重要であることや、HOMO-LUMOエネルギー準位の見積もりから今後の性能向上のための知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Anthocyanins are natural plant pigments showing wide range of colors from red through purple to blue. Because of the unique characters and high molar absorptivity, anthocyanins are expected as coloring materials of the dye-sensitized solar cells (DSC). However, the DSC studies of anthocyanins are limited due to the difficulties of purification. In this research, various natural and synthetic anthocyanins and flavonols were prepared and the photoelectric conversion-efficiency was measured. TiO<sub>2</sub> electrode was immersed into the solution of the pigments in water or methanol, then the electrode was composed according to the previous reported general procedure. The power conversion efficiency (AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>) of the pigments were 0.2%-0.6%. Estimated HOMO-LUMO energy level of the pigments indicated the reason of low electro-conversion yields. From the results we could obtained the strategy of molecular design to increase photoelectric conversion-efficiency.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術、環境材料

キーワード：色素増感太陽電池 アントシアニン 会合型色素 超分子金属錯体色素 メチル化ケルセチン メチル化シアニン

## 1. 研究開始当初の背景

太陽エネルギーは、石油にかわる持続可能なエネルギー源として重要視され、すでにシリコン太陽電池は実用化されているものの高コストが課題である。色素増感太陽電池は、Grätzel ら (*Nature*, **1991**) による酸化チタンを半導体とする画期的な報告以来、シリコンに替わる特長と可能性を持つとして注目される。しかし、現在最高変換効率を示す色素 (~12%、N749、図 1 左) は高価なレアメタルを含む。これらの色素は一般的にモル吸光係数が小さく色も黄色~褐色系である。意匠性の観点からは、より多彩な色素が求められている。

申請者らが長年研究対象としてきた植物色素アントシアニンは、吸収波長が広く赤から紫~青色までの多彩な発色が可能である。しかも、モル吸光係数が大きい上、レアメタルを含まない。従って、DSC への応用を考えた場合、非常に魅力的な色素と言える。増感色素には、紫外光から近赤外光までの広範囲の光を吸収し、かつ、安価で長期の安定性が要求される。花色素アントシアニンは、赤から紫、青色までの幅広い色を発色し、コスト、色調、光安定性のいずれの観点からも有望である。しかし、純粋な色素の系統的な入手が困難なため、十分には検討されておらず、かなりの報告が不純物を含む植物粗抽出物を用いている。

申請者らはこれまで、世界をリードしてアントシアニンによる青色花色研究を進め、数々の複雑な青色アントシアニンを単離し、また合成してきた (*Nature* **1992**, **1995**, *Nat. Prod. Rep.* **2009**, *Curr. Org. Chem.*, **2011**)。たとえば、図 1 右に示すツククサ青色花色素コンメリニンは、自己組織化超分子金属錯体色素で、高い耐光性質を有し、従来の合成色素に無い 560-620 nm の光を吸収する色素で美しい青色を呈する。これらの全く新規の複雑な構造を有する分子会合型青色色素を用いれば、格段に高効率の太陽電池が創成できると考え本研究を着想した。

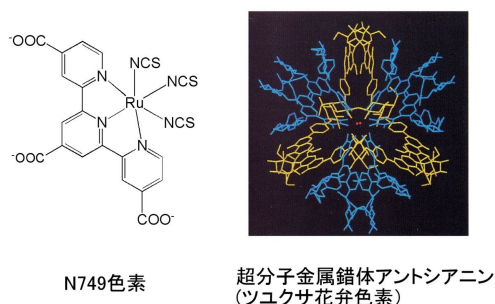


図 1 .色素増感太陽電池に用いる色素の構造。  
左：合成されたルテニウム錯体色素 N749、  
右：ツククサ青色花色素コンメリニン。

## 2. 研究の目的

本研究では、発色団部分の構造が異なる比較的単純なアントシアニン(3-O-モノグルコシド)を用いて太陽電池セルを作成し、系統

的に構造と変換効率を比較評価する。この結果と色素の量子化学計算と組み合わせ、化学構造と光電気化学特性との関係を定量的に明らかにする。さらに、青色超分子色素のツククサ色素コンメリニンおよび空色西洋アサガオ色素ヘブンリーブルーアントシアニン(HBA)で同様に構造と変換効率を測定しする。

さらに、ケルセチンのパーメチル化および部分脱メチル化反応により、メチル基の数の異なるケルセチン類を合成し、これらから、還元反応によりそれぞれ対応するメチル化アントシアニン類を調製する。これらの化合物についても、同様に、酸化チタンに吸着させて色素増感太陽電池セルを作成して、性能評価を行った。さらに、性能評価を行った化合物について、HOMO-LUMO エネルギー準位の見積もりを行い、さらなる性能向上のための構造改変を目指した。

## 3. 研究の方法

### 3-1) アントシアニン 3-O-グルコシド類の調製

発色団の異なるアントシアニンモノグルコシドとして、有色マメ種皮から大量に単離実績のある 3-O-グルコシド類を選び、ペラルゴイジン、シアニン、デルフィニン、ペチュニン、マルビジンのそれぞれの 3-O-グルコシドを単離した (Yoshida, K. et al., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **60**, 589-593 (1996))。

### 3-2) 青色超分子色素類の調製

ツククサ青色花色素コンメリニンおよびその中心金属を  $Mg^{2+}$  から  $Cd^{2+}$  に変えた金属置換型コンメリニン、および空色西洋アサガオ花色素ヘブンリーブルーアントシアニン(HBA)については、既報のとおり調製した (Kondo, T. et al., *Nature*, **358**, 515-518 (1992), Kondo et al., *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2273-2276 (1987))。

### 3-3) メチル化アントシアニンの化学合成

市販のケルセチンを完全メチル化して、ペンタメチル体を得た。これを、選択的脱メチル化反応により脱メチル化し、種々のメチル化ケルセチン類(テトラ、トリ、ジ、モノメチル体)を合成した。さらに、これらのメチル化ケルセチン類を、我々が開拓した金属還元-空気酸化法、または、水素化金属による還元法で対応するメチル化アントシアニンへと変換した。

### 3-4) DSC の作成と性能評価

東京大学先端科学技術研究センター、瀬川浩司教授、内田聡教授、および京都大学化学研究所、村田靖次郎教授、若宮淳志准教授らの協力により、実施した。

導電性のガラス基板 (15 mm × 20 mm × 1.8 mm) に粒径の異なる 4 種類の酸化チタ

ンペーストを 4 mm 角、膜厚約 10 μm となるよう塗布し、500 °C で焼成した後、四塩化チタン処理を行った。この基板を 0.5 mM の色素に浸漬して色素を吸着させた後、太陽電池セルを組み立て、ヨウ素電解液を注入した。分光計器社製 OTENTO-SUN ソーラシミュレータを用いて AM 1.5 G (100 mW/cm<sup>2</sup>) を照射し、電流・電圧測定を行った。さらに、分光計器社 SMO-250 型 ハイパーモノライトシステムを用いて量子効率測定を行った。

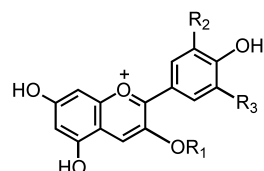
### 3-5) HOMO-LUMO 準位の見積もり

色素を吸着させた酸化チタン基板を用いて、大気中で光電子分光法により HOMO のイオン化ポテンシャルを測定した。反射スペクトルから見積もった HOMO-LUMO のバンドギャップ値から LUMO のエネルギー準位を算出した。

## 4. 研究成果

### 3-1) アントシアニン 3-O-グルコシド類の調製

既報に従って単離を実施し、HPLC 分析における純度が 95% 以上の色素を数百 mg のスケールで調製した。

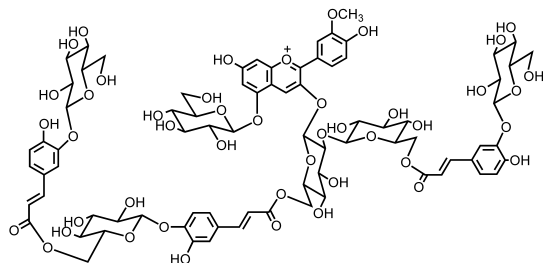


R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Glc	OH	H
Glc	OH	OH
Glc	OCH <sub>3</sub>	OH
Glc	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
Rut	OH	OH

スキーム 1. 実験に用いたアントシアニン 3-O-グルコシド類の構造。

### 3-2) 青色超分子色素類の調製

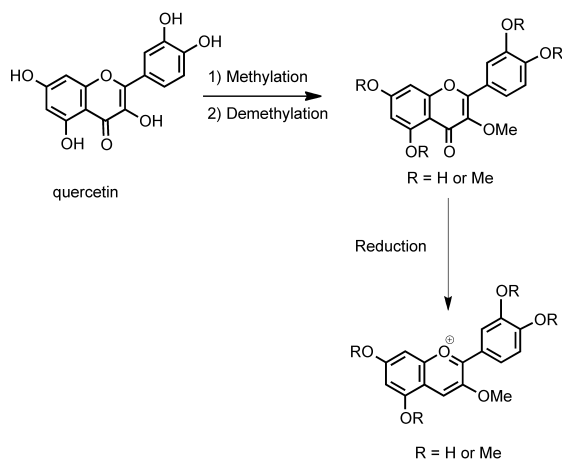
既報に従って単離、および再合成実験を実施し、HPLC 分析における純度が 95% 以上の色素を数十 mg のスケールで調製した。



スキーム 2. HBA の構造。

### 3-3) メチル化アントシアニジンの化学合成

市販のケルセチンを完全メチル化して、ペンタメチル体を得た。これを、選択的脱メチル化反応により脱メチル化し、種々のメチル化ケルセチン類 (テトラ、トリ、ジ、モノメチル体) を合成した。さらに、これらのメチル化ケルセチン類を、我々が開拓した金属還元-空気酸化法、または、水素化金属による還元法で対応するメチル化アントシアニンへと変換した。いずれも、収率よく、数百 mg ~ 数 g のスケールでの合成を達成した (スキーム 3)。



スキーム 3. メチル化ケルセチン類およびメチル化シアニン類の合成

### 3-4) DSC の作成と性能評価

天然色素である、各種アントシアニン 3-グルコシドを用いてセルを作成したところ、B 環上の置換様式によりセルの色が異なることがわかった。デルフィニンおよびペチユニジン 3-グルコシドは青紫~青色となる一方、マルビジンおよびシアニン 3-グルコシドは、紫色を呈した。変換効率は 0.3~0.6% 程度といずれも低かった。

コンメリニンおよび Cd-置換型コンメリニンはいずれも水溶液で色素を吸着させて測定した。青色のセルができ変換効率は 0.29% であった。HBA はトリフルオロ酢酸塩で単離するため、そのまま水溶液とするとフラビリウムイオン型の赤色を呈した。これを吸着させたセルの変換効率は 0.6% 程度であった。

合成したメチル化ケルセチン類は、黄色から橙色を呈し、変換効率は 0.1~0.8% であった。メチル化シアニン類は、赤色から紫色を呈し、変換効率はケルセチン類より低い 0.1~0.3% 程度であった。いずれも t-ブチルピリジンを入れない場合に変換効率が 2 ないし 8 倍程度高くなることが明らかになった。量子効率測定からこれらの化合物は長波長の光を十分に利用できていないことがわかった。

### 3-5) HOMO-LUMO 準位の見積もり

合成した化合物は、平面性が高いため、分

子会合により効率が低下していることが推測された。さらに、これらの分子の HOMO-LUMO 準位を光電子分光法と計算から見積もった結果、いずれも LUMO が酸化チタンの伝導体準位よりも低く、また HOMO 準位も低いことが明らかになった。

表 1 . 合成したフラボノール類およびアントシアニン類の HOMO-LUMO 準位 .

化合物	Band-Gap (eV)	HOMO 準位 (eV)	LUMO 準位 (eV)
N719	1.6	-5.41	-3.81
Rutin	2.2	-5.83	-3.63
Quercetin	3.0	-5.82	-2.82
Penta-Me-Q	3.1	-6.00	-2.88
Tetra-Me-Q	3.2	-5.94	-2.74
Tri-Me-Q	3.2	-5.88	-2.68
Di-Me-Q	2.3	-5.74	-3.44
Mono-Me-Q	1.8	-5.52	-3.74
Penta-Me-Cy	1.9	-6.03	-4.13
Tetra-Me-Cy	2.2	-6.03	-3.83
Tri-Me-Cy	1.9	-6.06	-4.16
Di-Me-Cy	2.2	-5.88	-4.18

### 3-6) まとめ

今回初めて、アントシアニン類の発色団の構造を系統的に揃えて実験を行うことができた。酸化チタンに吸着させて作成した色素増感太陽電池セルは、いずれも美しい色を呈した。さらに、B 環上のヒドロキシ基の数によって発色が著しく変わることがわかり、酸化チタンとの結合部位が B 環であることが強く示唆された。一方で、発電性能に関しては、未だ不満が残る結果となった。これは、用いる溶媒や電解質などの検討、酸化チタンの厚みや吸着時間などの検討により改善できることを期待したい。

また、合成したアントシアニン類は平面性が高いため、分子会合により効率が低下していることが推測された。さらに、これらの分子の HOMO-LUMO 準位を光電子分光法と計算から見積もった結果、いずれも LUMO が酸化チタンの伝導体準位よりも低く、

HOMO 準位も低いことが明らかになった。

今後、酸化チタンと色素の吸着(錯体形成)および電子注入の機構について、機器分析と計算化学的手法を組み合わせより詳細に解析することと、それらの結果を考慮した分子設計により、一層の効率向上をはかり、実用に耐えるアントシアニンの色素増感太陽電池の開発につなげたい。

### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

1. Momonoi, K., Tsuji, T., Kazuma, K., Yoshida, K.: Specific Expression of the Vacuolar Iron Transporter, TgVit, Causes Iron Accumulation of Blue-colored Inner Bottom Segments of Various Tulip Petals. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **76**, 319-325 (2012). 査読有
2. Negishi, T., Oshima, K., Hattori, M., Kanai, M., Mano, Shoji, Nishimura, M., Yoshida, K.: Tonoplast- and Plasma Membrane-localized Aquaporin-family Transporters in Blue Hydrangea Sepals of Aluminum Hyperaccumulating plant. *PLOS ONE*, **7**, e43189 (2012). 査読有
3. Negishi, T., Oshima, K., Hattori, M., Yoshida, K.: Plasma membrane-localized Al-transporter from blue hydrangea sepals is a member of the anion permease family. *Genes to Cells*, **18**, 341-352 (2013). 査読有. DOI: 10.1111/gtc.12041
4. Yoshida, K., Negishi, T.: The identification of a vacuolar iron transporter involved in the blue coloration of cornflower petals. *Phytochemistry*, **94**, 60-67 (2013). 査読有

[学会発表](計 26 件)

1. 大原健史、津呂正人、吉田久美: アジサイカサの誘導と花色発現に関わる成分及び遺伝子の分析 . 園芸学会平成 26 年度春季大会 (つくば) 2014. 3. 29-30 .
2. 林英美、近藤忠雄、吉田久美: 黒大豆に含まれるアントシアニン前駆体の単離と構造 . 日本化学会第 94 回春季年会 (名古屋) 2014. 3. 27-30 .
3. 東條謙祐、北原小容子、山下佳子、森美穂子、吉田久美: ネモフィラ青色花弁色素ネモフィリンの化学構造と発色 . 日本化学会第 94 回春季年会 (名古屋) 2014. 3. 27-30 .
4. 木村友紀、尾山公一、近藤忠雄、内田聡、若宮淳志、吉田久美: 3-0-メチル化フラボノール類とアントシアニン類の合成及び色素増感太陽電池への応用 . 日本化学会第 94 回春季年会 (名古屋) 2014. 3. 27-30 .

5. 中林由香里、根岸孝至、鈴木博視、大嶋篤典、藤吉好則、吉田久美：アジサイの青色発色に関わる液胞型アルミニウム輸送体の大量発現系の確立．日本植物生理学会 2014 年度年会（富山）2014.3.18-20．
6. Kimura, Y., Oyama, K-I., Kondo, T., Uchida, S., Wakamiya, A., Yoshida, K. Synthesis of 3-O-methylflavones and anthocyanidins, their application for dye-sensitized solar cells. Institute for Chemical Research International Symposium 2014 - The Science and Technology of Smart Materials -. (Kyoto, Japan) March 10-12, 2014.
7. Yoshida, K., Toujo, K., Mori, M., Oyama, K-I. Kondo, T. Metalloanthocyanin, a Self-assembled Supramolecular Metal-complex Pigment Found in Blue Flower Petals. Institute for Chemical Research International Symposium 2014 - The Science and Technology of Smart Materials -. (Kyoto, Japan) March 10-12, 2014.
8. 大原健史、吉田久美、津呂正人：アジサイの組織培養カルスの誘導と成分．日本農芸化学会中部支部第 168 回例会（名古屋）2013.10.12.
9. 小田桃子、猫橋茉莉、牧野治子、水野祐輔、吉田久美、星野敦、太田垣駿吾、松本省吾、白武勝裕：花卉特異的プロモーターを用いたトランスポーターの制御による花きの分子育種．園芸学会平成 25 年度秋季大会（盛岡）2013.9.20-22.
10. 後藤美樹、吉田久美、鈴木正昭、土居久志：カルコンおよびフラボンの 11C-標識 PET プローブ化．第 55 回天然有機化合物討論会（京都）2013.9.18-20．
11. Toujou, K., Kitahara, S., Yamashita, K., Mori, M., Kondo, T., Yoshida, K. Chemical structure of blue pigment occurring petals of *Nemophila menziesii*. 7<sup>th</sup> International Workshop on Anthocyanins. (Porto, Portugal) September 9-11, 2013.
12. 小田桃子、猫橋茉莉、吉田久美、太田垣駿吾、松本省吾、白武勝裕：花卉特異的プロモーターを用いた液胞膜鉄イオン輸送体過剰発現トルコギキョウの作出．第 31 回日本植物細胞分子生物学会（札幌）2013.9.10-12．
13. Yoshida, K., Negishi, T.: Involvement of vacuolar iron transporter in the blue petal color development of cornflower, *Centaurea cyanus*. Nordic Natural Products Conference 2013, (Turk, Finland) June 3-5, 2013.
14. Goto, M., Yoshida, K., Suzuki, M., Doi, H. Pd0-mediated rapid cross-coupling of [<sup>11</sup>C]CH<sub>3</sub>I and benzoylsilane to afford [<sup>11</sup>C]acetophenone. European Molecular Imaging Meeting-EMIM 2013. (Torino, ITALY) May 26-28, 2013.
15. 吉田久美：アントシアニンによる青色花の発現機構とNMR、第 38 回NMRユーザーズミーティング（東京）2012.11.21-22、(大阪)2012.12.4．
16. 根岸孝至、吉田久美：アジサイの青色発色に関わるアルミニウム輸送体遺伝子の同定．植物色素研究会第 24 会集（熊本）2012.11.17-18．
17. 吉田久美：アントシアニンの光化学特性、第 49 回植物化学シンポジウム（東京）2012.11.15．
18. 渡邊紀之、鈴木昌子、関口由起子、尾山公一、近藤忠雄、吉田久美：5-0-アシル化キナ酸類の実用的合成．日本農芸化学会中部支部第 165 回例会（名古屋）2012.10.27．
19. Yoshida, K., Kimura, Y., Kondo, T., Uchida, S. Dye-sensitized Solar Cells Using Simple and Complex Anthocyanins. The 7<sup>th</sup> Aceanian conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells (DSC-OPV7) (Taipei, TAIWAN) October 26-28, 2012.
20. 根岸孝至、大島健志朗、服部正平、金井雅武、真野昌二、西村幹夫、吉田久美：青色アジサイのアルミニウム輸送遺伝子に関する研究．日本農芸化学会中部支部第 165 回例会（名古屋）2012.10.27．
21. Oyama, K., Watanabe, N., Kondo, T., Yoshida, K.: Efficient synthesis of acylquinic acids. XXVI International Conference on Polyphenols. (Florence, ITALY) July 22-26, 2012.
22. Kondo, T., Kato, R., Oyama, K., Yoshida, K.: Study on transformation reaction of flavonol to anthocyanidin by Clemmensen reduction followed by air oxidation. XXVI International Conference on Polyphenols. (Florence, ITALY) July 22-26, 2012.
23. 加藤亮、尾山公一、近藤忠雄、吉田久美：3-0-メチル化ケルセチンの合成とアントシアニンへの変換反応．日本農芸化学会 2012 年度大会（京都）2012.3.22-25．
24. 渡邊紀之、鈴木昌子、関口由起子、尾山公一、近藤忠雄、吉田久美：アジサイの青色発色に関与するアシル化キナ酸類の効率的合成．日本農芸化学会 2012 年度大会（京都）2012.3.22-25．
25. 尾山公一、近藤忠雄、吉田久美：3-デオキシペラルゴニン 5-0-(6-0-シンナモイルグルコシド)の合成研究．日本農芸化学会 2012 年度大会（京都）2012.3.22-25．
26. 根岸孝至、大島健志朗、服部正平、吉田久美：青色アジサイのアルミニウム輸送に関わる遺伝子の同定と機能解析．日本植物生理学会 2012 年度年会（京都）2012.3.16-18．

〔図書〕(計2件)

1. Yoshida, K., Oyama, K. and Kondo, T.; Chemistry of Flavonoids in Color Development. In *Recent Advances in Polyphenol Research, Volume 3*. (Cheynier, V., Sarni-Manchado, P. and Quideau, S. eds.) Wiley-Blackwell Publishing, Chichester, pp. 99-129. (May 29, 2012).
2. 吉田久美、色素「生物学辞典」(巖佐庸、倉谷滋、齋藤成也、塚谷裕一編)岩波書店、東京、pp.562 (2013.2.26).

〔産業財産権〕

出願状況

無し

取得状況(計1件)

名称：アントシアニン類の製造方法及びフラベノール誘導体  
発明者：吉田久美、近藤忠雄、尾山公一  
権利者：名古屋大学  
種類：特許  
番号：5382676  
取得年月日：平成 25 年 10 月 11 日  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

Yoshida Laboratory

<http://www.info.human.nagoya-u.ac.jp/lab/yoshida/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 久美 (YOSHIDA, Kumi)

名古屋大学・大学院情報科学研究科・教授

研究者番号：90210690

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

内田 聡 (UCHIDA, Satoshi)

東京大学・先端科学技術研究センター・准教授

研究者番号：60232849

井内 哲 (IUCHI, Satoru)

名古屋大学・情報科学研究科・助教

研究者番号：50535060