

平成 22 年 4 月 15 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750161  
 研究課題名（和文） 固体蛍光共鳴エネルギー移動特性を示す蛍光性金属錯体の創製と光電子デバイスへの展開  
 研究課題名（英文） Synthesis of Fluorescent Metal Complexes Possessing Solid-state Photoelectronic Properties and their Applications to Optoelectronic Devices  
 研究代表者  
 大山 陽介（OYAMA YOUSUKE）  
 広島大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：60403581

研究成果の概要（和文）：新規なオキサゾール系蛍光性色素(1)を配位子として用いた Ru 錯体色素(2)の分子設計・合成に成功し、それらの光物性および電気化学的特性を調べた。蛍光性色素(1)および Ru 錯体色素(2)を用いた色素増感太陽電池の機能評価を行ったところ、光電変換効率( $\eta$ )はそれぞれ 0.2%および 0.1%であった。

研究成果の概要（英文）：We have designed and synthesized novel fluorescent dye ligand (1) and their ruthenium complex (2), and their photophysical and electrochemical properties have been investigated. Furthermore, dye-sensitized solar cells (DSSCs) were fabricated using the fluorescent dye ligand (1) and their metal complex (2). The solar energy-to-electricity conversion yields ( $\eta$ ) are 0.2% for fluorescent dye ligand (1) and 0.1% for ruthenium complex (2) respectively.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：機能性有機材料

## 1. 研究開始当初の背景

近年、光電および電光変換特性や導電性を示す機能性色素は、有機太陽電池、有機 EL、有機 FET などのオプトエレクトロニクスデバイスへの応用が期待されている。このようなデバイスにおいて、色素分子は凝集(固体、薄膜)状態で使用されるため、凝集状態で優れた特性を発揮できる機能性色素の分子設

計・開発が必要となる。しかしながら、凝集状態では、分子間の強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用や分子配列・配向の影響により色素本来の良好な光学・電気化学的機能を発揮することが不可能なことが多く、分子間相互作用や分子配列・配向を制御して、色素の固体機能性(固体光電子特性)を改善する方法論の確立が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、有機太陽電池、有機 EL、有機 FET などのオプトエレクトロニクスデバイス機能改善を目的とし、下記の項目を実施する。

(1) 金属錯体色素の多種多様な立体構造を利用して、凝集状態での分子間相互作用や分子配列・配向を制御する。

(2) 金属錯体色素の配位子として蛍光性色素を用いることで発現する単分子型固体 FRET (Fluorescence resonance energy transfer; 蛍光共鳴エネルギー移動) 特性 (\*) を利用して固体光電子物性の改善を目指す。

(3) 本金属錯体色素を有機 EL 素子や色素増感太陽電池へ組み込み、電光・光電変換効率の向上を図る。

(\*) FRET とは、蛍光性色素 A (ドナー) を励起したとき、その励起エネルギーが他の蛍光性色素 B (アクセプター) に移動し、そのアクセプター蛍光性色素 B が発光するメカニズムである。従来の FRET 色素は、ドナー蛍光性色素 A とアクセプター蛍光性色素 B は、リンカー (連結基) を介して化学結合によって結ばれている。

## 3. 研究の方法

本研究では、固体 FRET 特性を有する複合配位子型金属錯体色素を開発して、有機 EL および色素増感太陽電池用の色素として組み込み、固体 FRET 特性と電光および光電変換効率の相関性について追究する。具体的な研究計画の流れを下記に示す。

(1) 新規な複合配位子型金属錯体色素の分子設計・合成 (MO 計算、色素配位子と金属錯体合成)

(2) 溶液、薄膜、固体状態での光物性、電気化学的特性の評価 (固体励起・蛍光スペクトル、固体発光量子収率、蛍光寿命、CV 測定)

(3) 固体光物性 (FRET 特性) と結晶構造との相関性の究明 (単結晶 X 線構造解析)

(4) 固体 FRET 特性の強化 (TG-DTA、DSC 測定)

(5) 有機 EL や色素増感太陽電池用色素への応用 (有機 EL と色素増感太陽電池素子の作製、EL、*I-V*、IPCE、光電変換効率測定)

(6) 固体 FRET 型色素創成の方法論の確立と固体機能性色素材料の創出 (研究成果の公表)

## 4. 研究成果

(1) 新規な配位子としてオキサゾール系蛍光性色素 (1) を分子設計した。蛍光性色素 (1) の特徴は、電子供与性のジブチルアミノフェニル基から電子吸引性のカルボキシル基へと電子移動が効率的に起こるところにある。さらに、ピピリジン骨格はルテニウム (II) に強く配位するため、蛍光性色素 (1) をルテニウム (II) に対して強固に配位させることが期待できる。はじめに、1,2-キノン系色素、2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボキシアリデヒド、および酢酸アンモニウムを酢酸に溶解させて 80°C で攪拌することで、蛍光性色素 (1) を得ることができた (図 1)。蛍光性色素 (1) と Ru (bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> をエタノールに溶解させて、80°C で攪拌することで、目的の Ru 錯体色素 (2) を得ることができた (図 2)。

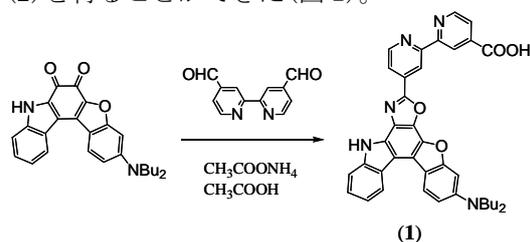


図1 蛍光性色素 (1) の合成

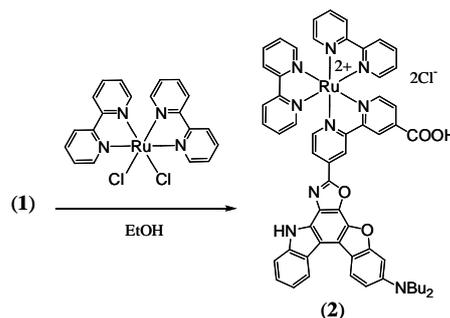


図2 Ru (II) 錯体色素 (2) の合成

(2) DMF 中の光吸収スペクトル測定から、蛍光性色素 (1) は 425 nm と 351 nm に吸収極大を示した (図 3)。一方、Ru 錯体色素 (2) では、蛍光性色素 (1) 由来の吸収帯が 428 nm と 353 nm 付近に出現し、MLCT 遷移 (metal-to-ligand charge transfer transition) 由来の吸収帯が 550 nm 付近に出現した。Ru 錯体色素 (2) は、色素増感太陽電池用の代表的な Ru 錯体である N719 に比べて可視領域に幅広い吸収帯を有することがわかった。蛍光スペクトル測定から、蛍光性色素 (1) の蛍光極大波長は 498 nm に出現した。蛍光量子収率 ( $\Phi$ ) は 80% であり、強い蛍光発光性を示した。一方、Ru 錯体色素 (2) では蛍光が著しく消光しており、Ru 錯体色素 (2) は配位子-金属間での単分子型 FRET (Fluorescence resonance energy transfer; 蛍光共鳴エネルギー移動) 特性を示すことがわかった。

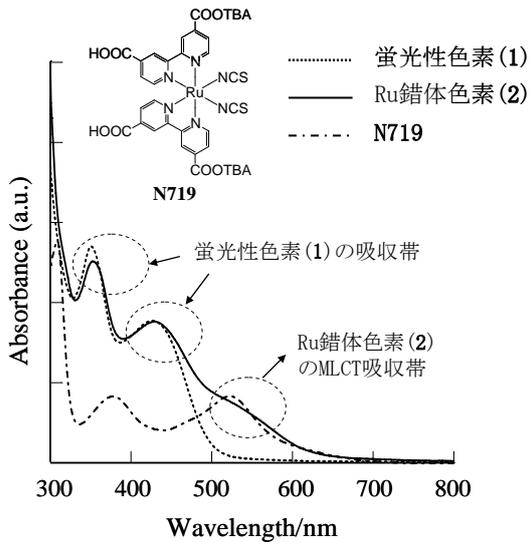


図3 DMF中での光吸収スペクトル

(3) 蛍光性色素(1)および Ru 錯体色素(2)を酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )薄膜に吸着させた状態での光吸収スペクトル測定を行った(図4)。蛍光性色素(1)では、DMF 中では見られなかった500-600 nmにブロードな吸収帯が出現しており、 $\text{TiO}_2$ 薄膜上での色素凝集に由来するものと考えられる。一方、Ru 錯体色素(2)では、DMF 中での吸収スペクトルと同様に、蛍光性色素(1)と MLCT 吸収帯の両方に由来する幅広い波長範囲の光を吸収していることがわかった。このことから、Ru 錯体色素(2)では、 $\text{TiO}_2$ 薄膜上において凝集状態が緩和されていることが示唆された。

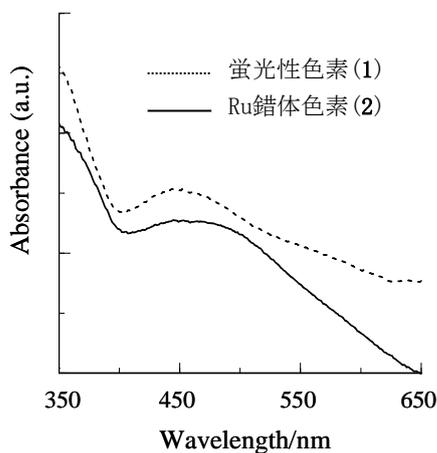


図4 電流-電圧( $I$ - $V$ )特性

(4) 蛍光性色素(1)および Ru 錯体色素(2)を用いた色素増感太陽電池を作製し、入射単色光( $\lambda$ )当たりの光電変換効率(Incident Photon to Current conversion Efficiency: IPCE)を行った(図5)。蛍光性色素(1)と Ru 錯

体色素(2)の IPCE スペクトルは、 $\text{TiO}_2$ 上に吸着させた状態の吸収スペクトル(図4)の波形とよく似ており、両者ともに広い波長範囲で光を電流に変換していることがわかった。蛍光性色素(1)と Ru 錯体色素(2)の最大 IPCE 値は共に 5~6%であった。AM 1.5、照射光強度  $60 \text{ mW cm}^{-2}$  での電流-電圧( $I$ - $V$ )測定から(図6)、蛍光性色素(1)の短絡電流( $J_{sc}$ )と光電変換効率( $\eta$ )値は、Ru 錯体色素(2)のものに比べて 2 倍程度の値を示した(蛍光性色素(1);  $J_{sc} = 0.57 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\eta = 0.2\%$ ; Ru 錯体色素(2);  $J_{sc} = 0.30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\eta = 0.1\%$ )。開放電圧( $V_{oc}$ )は同程度であった(0.37-0.39V)。Ru 錯体色素(2)の低い光電変換効率の原因として、Ru 錯体色素(2)から  $\text{TiO}_2$ 電極へ効率よく電子が注入されていないことが考えられた。吸着基であるカルボキシル基をピピリジン配位子に導入すれば MLCT を利用して電子の流れに方向性を与えることができ、変換効率の向上が期待できる。

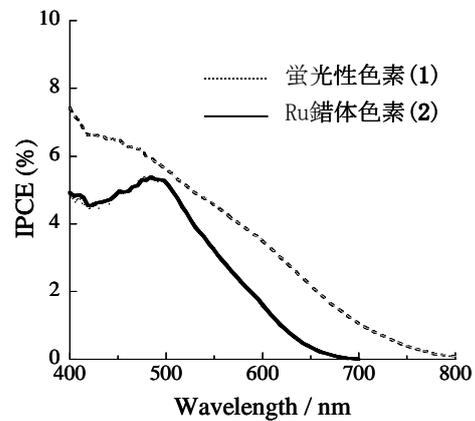


図5 IPCEスペクトル

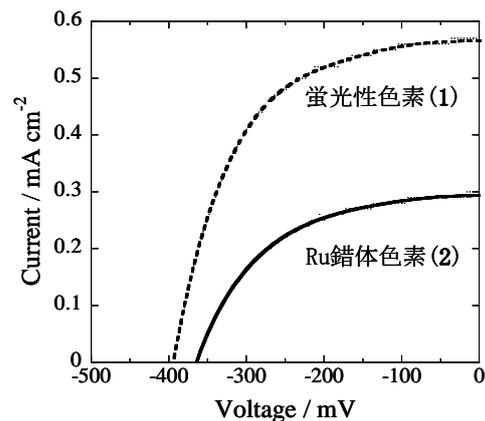


図6 電流-電圧( $I$ - $V$ )特性

(5) 本研究課題では、新規なオキサゾール系蛍光性色素(1)を配位子として用いた Ru 錯体色素(2)を分子設計・合成し、それらの光物性および電気化学的特性を調べた。期待通り、

Ru 錯体色素(2)は配位子-金属間でのFRET特性を示すことがわかった。さらに、蛍光性色素(1)および Ru 錯体色素(2)を用いた色素増感太陽電池の機能評価を行ったところ、光電変換効率( $\eta$ )はそれぞれ 0.2%および 0.1%であった。今後の展望として、得られた実験結果を分子設計にフィードバック、蛍光性色素配位子の構造修飾を行い、Ru 錯体色素の MLCT および FRET 特性を活かした高効率な色素増感太陽電池の開発に挑戦したい。

#### 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 Y. Ooyama, R. Asada, S. Inoue, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima; Solvatochromism of novel donor- $\pi$ -acceptor type pyridinium dyes in halogenated and non-halogenated solvents; *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 2311-2316. [査読有]
- ② Y. Ooyama and Y. Harima; Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells; *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, *18*, 2903-2934 (Invited Review). **本雑誌の Cover Picture (2009, Issue 18) としても採択された。** [査読有]
- ③ 大山陽介、播磨裕；蛍光性色素の色素増感太陽電池への応用；*化学工業*；**2009**年，Vol. 60 (4)，286-292. [査読無し]
- ④ Y. Ooyama, Y. Shimada, G. Ito, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima; Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on a series of new-type donor-acceptor  $\pi$ -conjugated sensitizer, benzofuro[2,3-*c*]oxazolo[4,5-*a*]carbazole fluorescent dyes; *J. Photochem. Photobiol. A*, **2009**, *203*, 177-185. [査読有]

[学会発表] (計 19 件)

- ① 李木 美菜子・大山陽介・駒口健治・今榮一郎・播磨裕；蛍光性色素を用いた有機溶媒中の微量水分検出；日本化学会第 90 春季年会(近畿大学) 講演予稿集 4E3-01 (2010 年 3 月 29 日)
- ② 大山陽介・伊藤玄太・香川裕介・福岡宏・駒口健治・今榮一郎・播磨裕；カルバゾオキサゾール系蛍光性色素のメカノフルオロクロミズム；日本化学会第 90 春季年会(近畿大学) 講演予稿集 3G7-44 (2010 年 3 月 28 日)

- ③ 永野智也・井上将吾・大山陽介・駒口健治・今榮一郎・播磨裕；新規なピリジン系蛍光性色素を用いた色素増感太陽電池；日本化学会第 90 春季年会(近畿大学) 講演予稿集 1H6-38 (2010 年 3 月 26 日)
- ④ Y. Ooyama, Y. Shimada, K. Komaguchi, I. Imae, and Y. Harima; Dye-Sensitized Solar Cells based on Arrangement and Orientation of Fluorescent Dyes, The 11<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, in Kyoto, Japan, Abstract Number PA-038, (10 November, 2009).
- ⑤ S. Inoue, R. Asada, Y. Ooyama, K. Komaguchi, I. Imae, and Y. Harima; Dye-Sensitized Solar Cells Based on Novel Fluorescent Pyridine Dye and Near Infrared Pyridinium Dye Forming Strong Interaction with Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films, The 11<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, in Kyoto, Japan, Abstract Number PA-039, (10 November, 2009).
- ⑥ G. Ito, Y. Ooyama, H. Fukuoka, K. Komaguchi, I. Imae, and Y. Harima; Mechanofluorochromism of a Series of Donor- $\pi$ -Acceptor-type Benzofuro[2,3-*c*]oxazolo[4,5-*a*]carbazole-type Fluorescent Dyes, The 11<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, in Kyoto, Japan, Abstract Number PA-040, (10 November, 2009).
- ⑦ 伊藤玄太・大山陽介・福岡宏・駒口健治・今榮一郎・播磨裕；D- $\pi$ -A系蛍光色素のメカノフルオロクロミズム；2009 年日本化学会西日本大会(長崎大学) 講演予稿集 2I-19 (2009 年 11 月 8 日)
- ⑧ 井上将吾・浅田里沙・大山陽介・駒口健治・今榮一郎・播磨裕；新規なピリジン系蛍光性色素およびピリジニウム系近赤外吸収色素を用いた色素増感太陽電池；2009 年日本化学会西日本大会(長崎大学) 講演予稿集 1A-10 (2009 年 11 月 7 日)
- ⑨ S. Inoue, R. Asada, Y. Shimada, Y. Ooyama, K. Komaguchi, I. Imae, and Y. Harima; Synthesis of Novel Pyridine and Pyridinium Dyes and their Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells; Fourth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, in Osaka, Japan, Abstract Number PS-B14, (4 June, 2009).
- ⑩ Y. Ooyama, H. Fukuoka, K. Komaguchi, I.

- Imae, and Y. Harima; Mechanofluorochromism of a Series of Benzofuro[2,3-c]oxazolo[4,5-a]carbazole-type Fluorescent Dyes by Controlling Intermolecular  $\pi$ - $\pi$  Interactions; Fourth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, in Osaka, Japan, Abstract Number PS-A25, (3 June, 2009).
- ⑪ 嶋田義仁・大山陽介・駒口健治・今榮一郎・播磨 裕; カルバゾオキサゾール系色素を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性; 日本化学会第 89 春季年会(日本大学) 講演予稿集 3B5-12 (2009 年 3 月 29 日)
- ⑫ 大山陽介・伊藤玄太・香川裕介・福岡宏・駒口健治・今榮一郎・播磨 裕; メカノフルオロクロミック特性を有するカルバゾオキサゾール系蛍光性色素の分子設計と合成; 日本化学会第 89 春季年会(日本大学) 講演予稿集 3PB-068 (2009 年 3 月 29 日)
- ⑬ 伊藤玄太・大山陽介・福岡 宏・駒口健治・今榮一郎・播磨 裕; 分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用を制御したカルバゾオキサゾール系蛍光色素のメカノフルオロクロミック特性; 日本化学会第 89 春季年会(日本大学) 講演予稿集 2E1-48 (2009 年 3 月 28 日)
- ⑭ 大山陽介・浅田里沙・駒口健治・今榮一郎・播磨 裕; 新規なピリジニウム塩系近赤外吸収色素の合成と色素増感太陽電池への応用; 日本化学会第 89 春季年会(日本大学) 講演予稿集 2L2-07 (2009 年 3 月 28 日)
- ⑮ 大山陽介・香川裕介・駒口健治・今榮一郎・播磨 裕; カルバゾオキサゾール系蛍光色素のメカノフルオロクロミズム; 第 2 回 有機  $\pi$  電子系シンポジウム(広島) 講演予稿集 P41 (2008 年 12 月 5 日)
- ⑯ 伊藤玄太・大山陽介・駒口健治・今榮一郎・播磨 裕; 固体発光型オキサゾール系蛍光色素のメカノフルオロクロミック特性; 2008 年日本化学会西日本大会(長崎大学) 講演予稿集 1H-03 (2008 年 11 月 15 日)
- ⑰ 浅田里沙・大山陽介・駒口健治・今榮一郎・播磨 裕; ピリジニルオキサゾール系蛍光性色素の合成, 光物性, 電気化学的特性; 2008 年日本化学会西日本大会(長崎大学) 講演予稿集 1H-04 (2008 年 11 月 15 日)
- ⑱ Y. Ooyama, Y. Kagawa, H. Fukuoka, K. Komaguchi, I. Imae, and Y. Harima; Mechanofluorochromism of a Series of Benzofuro[2,3-c]oxazolocarbazole-type Fluorescent Dyes; 8<sup>th</sup>

International symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems, in Graz, Austria, Abstract Number P37, (21 July, 2008).

- ⑲ 伊藤玄太・大山陽介・駒口健治・今榮一郎・播磨 裕; カルボキシル基を 2 つ有する新規な donor- $\pi$ -acceptor 型蛍光色素の合成と色素増感太陽電池への応用; 第 32 回有機電子移動化学討論会-エレクトロオーガニックケミストリー討論会(大阪) 講演予稿集 P-22 (2008 年 6 月 26 日).

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大山 陽介 (OOYAMA YOUSUKE)  
 広島大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号: 60403581

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: