

## カレー色素で太陽電池

名古屋大学大学院生命農学研究科の松見紀佳准教授、ラーマン ヴェーダラージャン研究員、高橋 誠大学院生の研究グループは、カレーの黄色色素クルクミンを活用した低コスト型色素増感太陽電池の開発に成功した。2010年5月26日～28日にバシフィコ横浜で開催された第59回高分子学会年次大会において成果を発表した。

現在、色素増感太陽電池向け色素として最も広範に検討されているものはルテニウム錯体化合物であるが、レアメタルを利用するためのコスト面の問題があると同時に、元素戦略的にもレアメタルへの依存を低減するための開発努力が行われている。

そこで当研究グループでは、最も身近な天然色素の一つであるカレーの黄色色素クルクミンを集光アンテナとして活用することにより、わずかな量のルテニウムで0.5Vを上回る光起電圧を示す色素増感太陽電池の構築に成功した。

クルクミンを原料として合成したポリエステルはベータジケトンというルテニウムと結合しやすい部位を有しており、その構造を介してルテニウムを担持させることができる。今回の系では高分子の繰り返し構造に対してルテニウムを3unit% - 4unit%導入するのみで優れた特性を与えることが明らかとなった。

豊富な天然色素であるクルクミンを集光アンテナとして利用した低コスト型光電変換システムの構築は普及拡大に向けた起爆剤となりうるアプローチであると同時に、わずかなルテニウムの担持で機能することから、元素戦略上大きな利点があると考えられる。

蛍光スペクトルを利用した解析により、クルクミンに照射された光励起エネルギーの約4割が電気エネルギーに変換されたことがわかった。

得られた高分子色素のクロロホルム溶液に、ITO上に酸化チタンをペーストし焼成した電極を含浸させ、白金電極とサンドイッチしたのち電極間にレドックスイオンを含む電解液を注入してサンドイッチ型セルを構築した。ソーラーシミュレータ(ベクセルテクノロジー製PECL01)で照射した際の光起電圧は最大で $V_{oc}=0.53V$ であった(ピーエーエス社製ALS600Cをアナライザーとした)。

当研究グループではさらに構造の異なるクルクミン由来高分子へのルテニウムの導入により、集光効率とエネルギー変換効率の向上を目指す方針である。

(名古屋大学大学院生命農学研究科 松見紀佳 連絡先: 〒464-8601 名古屋市千種区不老町)

[2010年8月14日原稿受付]

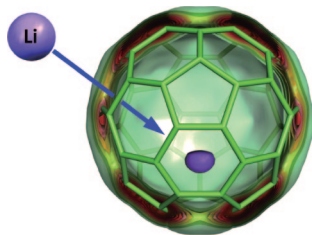
## フラレーンの機能制御、リチウムイオン内包 C<sub>60</sub>

C<sub>60</sub> フラレーンは、1985年に発見された60個

の炭素のみで構成される直径1ナノメートルのサッカーボール型をした中空の球状分子である。大量合成が可能となり、多くの物性研究が進んだことから、近年ナノテクノロジー材料の中心的存在として、電子デバイス、エネルギー、環境、医療など広範な分野において産業化が進んでいる。このC<sub>60</sub>分子発見直後から、中空のフラレーン分子中に金属原子を内包させることでその機能や性質を制御、拡張できると考えられ、世界中の多くの研究者がC<sub>60</sub>への金属内包に挑戦してきた。しかし、金属を内包させることによりこの分子の反応性が高まり、発見から20年以上経った今日までその単離と分子構造決定は成功していなかった。

(株)イデアルスター(代表取締役社長 笠間泰彦)と東北大学の飛田博実教授の研究グループは、リチウムイオンを内包したC<sub>60</sub>フラレーンLi@C<sub>60</sub>をプラズマシャワー法と呼ばれる独自の手法を用いて高収率で合成し、完全に単離、結晶化することに成功した。

名古屋大学の澤 博教授の研究グループの青柳 忍助教は、放射光施設SPring-8を用いて高分解能単結晶X線回折実験を行い、Li@C<sub>60</sub>のLi内包証明、分子構造決定に成功した。精密電子密度解析の結果、C<sub>60</sub>に内包されたリチウムが中心から0.13nmはずれた位置にあり、今まで同グループにより観測されていたH<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>、Ar@C<sub>60</sub>とは全く異なる様相を呈している。これら不活性分子がC<sub>60</sub>ケージの中心位置に局在することから、C<sub>60</sub>の内部のポテンシャル分布はケージ中央が安定点であることがわかっていく。ところが、C<sub>60</sub>に内包されたリチウム原子は結晶内では陽イオンとなっており、理論的にも予測されていたC<sub>60</sub>の中心位置から外れた骨格炭素の6員環の近くに配置していた。結晶構造解析から、この電気的な極性を持ったLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>分子が結晶中に二次元的に配列し、対陰イオンと静電的に引き合っていることがわかった。この結果は、多くの理論予測によって期待されていたLi@C<sub>60</sub>の単分子スイッチや強誘電薄膜などへの応用の可能性を強く示唆している。



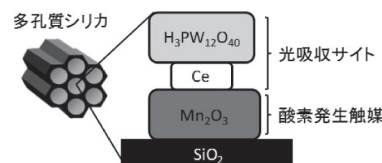
次世代の太陽電池として国際的開発競争が激化している有機太陽電池では、柔軟性に富み、利用形態の多様性からC<sub>60</sub>の利用が必須と考えられており、米国ではいよいよ実用化が始まった。C<sub>60</sub>より小さなエネルギーで電子を引き抜くことがわかったLi@C<sub>60</sub>の出現は、太陽電池の高性能化に新たな可能性を切り拓く。構造ならびに電子物性が明らかにされたLi@C<sub>60</sub>の応用研究が、ナノが切り拓く広範な分野にわたって展開していくと期待される。

(名古屋大学 工学研究科 応用物理 澤 博 連絡先: 〒464-8603 名古屋市千種区不老町) URL: <http://www.mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp/index.html>

[2010年8月18日原稿受付]

## 3種金属イオンの集積による人工光合成

東京大学の橋本和仁教授らの研究グループ(中村龍平助教、大学院生の高嶋敏宏)は、自然界で見られる金属イオンの特異な結合に着目し、特定の組み合わせでシリカ上に金属イオンを積み上げる手法を開発した。耐久性の高い無機分子系・人工光合成デバイスとしての利用が期待される。



一般に、3種類の金属イオンを狙った順序で並べ、光反応中心として利用することは、金属イオンの酸化還元電位ならびに酸化数の同時制御を必要とするため困難である。そこで同研究グループは、鉱床で酸化マンガンにセリウムイオンが特異吸着することなどをヒントに、マンガン、セリウム、タングステンを段階的に担持することを試みた。細孔径3ナノメートルのメソポーラスシリカ(MCM-41)に担持したMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子を金属イオン集積のための基礎として利用した。なおこのMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子は、4個のCeイオンを酸化剤として用いた場合、水の酸化分解にともなう酸素発生反応を触媒することを蛍光消光式酸素センサーにより確認している。これにCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、そして12核Wクラスター(H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)を順に反応させた。各金属の担持状態は、X線吸収端近傍構造測定およびFT-Ramanにより検討を行った。その結果、3ナノメートルの細孔内において、Ceイオンが選択的にMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子上に結合し、酸素を介してCeがMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とH<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>を繋ぐことで、3種金属がMn・Ce・Wの順でシリカ上に積層することを明らかにした。

植物などの光合成では、4核Mnクラスターが活性中心として働き、酸素発生反応を行っている。その際、アミノ酸の一種であるチロシンが酸化剤としての役割を担っている。今回開発した金属集積体は、Ce(3+)/W(6+)→Ce(4+)/W(5+)に由来する光誘起・電荷移動を紫外から570ナノメートルまでの波長域に示す。光吸収によって生成するCe(4+)は高い酸化力を持っているため、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化剤として働くことが期待できる。将来的には、触媒設計の自由度が高い12核Wクラスターに、Niなどの二酸化炭素還元サイトを導入することで、無機物のみから構成される太陽光・二酸化炭素固定材料の開発につながることを期待される。

[2010年8月18日原稿受付]