

Press Release

2020年3月2日

京都大学アイセムス（物質－細胞統合システム拠点）

有機薄膜太陽電池をより高効率により簡便に 新しい電子受容性材料の設計指針

- ・ 太陽光の効率良い吸収と励起状態（エネルギーが高い状態）の長寿命が両立する電子受容性材料の設計指針を開発
- ・ 薄膜作製の際にナノレベルの混合を行う必要がなく、簡便に作製可能

京都大学アイセムスの今堀博（いまほり・ひろし）連携主任研究者（兼工学研究科教授）と梅山有和（うめやま・ともかず）工学研究科准教授らのグループは、薄膜化した際に励起状態^{（注1）}が長寿命化する電子受容性材料を開発することに成功しました。また、その材料を用いた有機薄膜太陽電池^{（注2）}は、10%程度の高いエネルギー変換効率を実現しました。

太陽光発電の中で、有機化合物を用いる有機太陽電池は、実用化が進んでいるシリコン太陽電池と比べ、製造コストを低く抑えられる可能性があり、軽量で柔軟性に富んでいるため、次世代の太陽電池として期待されています。特に、有機薄膜太陽電池は、塗って作製できる取り扱いの容易さや、高いエネルギー変換効率を達成できること、鉛を使わないため環境に優しいことなどから注目を集めています。

有機薄膜太陽電池の発電層は、電子が不足している電子受容性材料と、電子を豊富に有する電子供与性材料からなる混合薄膜できています。そのため、高いエネルギー変換効率を実現するには、これらの材料をどのように設計するかが実用化に向けて重要なポイントとなります。

有機薄膜太陽電池の発電層では、太陽光エネルギーを用いてプラスとマイナスの電荷を発生させています。多くの電荷を発生するためには、電子受容性材料が効率よく太陽光エネルギーを吸収し、それによりできる励起状態が長い寿命を有することが望ましいと言われています。太陽光エネルギーを効率よく吸収するためには、電子受容性材料のバンドギャップ^{（注3）}が小さい必要があります。一般的にバンドギャップが小さい材料は、励起状態の寿命が短くなってしまいます（「エネルギーギャップ則」として知られている）。本研究では、これを解消する新たな電子受容性材料設計指針の開発に取り組みました。

電子受容性材料に、ベンゼン環やピリジン環が二次元平面状につながった構造を組み込み、分子間相互作用を制御することで、バンドギャップが小さくとも、励起状態が長く続く材料を作り出すことに世界で初めて成功しました。その電子受容性材料を用いた有機薄膜太陽電池は、10%程度の高いエネルギー変換効率を示しました。

また、従来の有機薄膜太陽電池では、発電層において電子受容性材料と電子供与性材料をナノメートルレベルで混合する必要があります。しかし、ナノレベルの混合を再現性良く実施することが、技術的に難しいことが、実用化への障害の一つとなっていました。今回、開発した電子受容材料のように励起状態が長寿命化すれば、原理上ナノレベルの混合をする必要がなくなるため、有機薄膜太陽電池の実用化に向けた非常に大きな一歩となることが期待されます。

本研究は英国王立化学会誌「Chemical Science（化学の科学）」に2020年3月5日（英国時間）に掲載予定です。

1. 背景

現代社会におけるエネルギー消費量は年々増大の一途を辿っています。一方、我々が消費するエネルギーは天然ガスや石油といった化石燃料に頼っており、将来的な化石燃料の枯渇・二酸化炭素排出量の増加による環境問題の顕在化などが問題になっています。そのため、持続可能な社会の実現に向けた再生可能エネルギーが注目を集めています。特に太陽光発電は、事実上無限に降り注ぐ太陽光のエネルギーを電気エネルギーに変換できるため、現代のエネルギー問題を解決しうる技術として期待されています。

既に、実用化が進むシリコン太陽電池は、製造コストや重量による設置場所の制限などにより、普及には未だ課題があります。一方で、有機太陽電池は、軽量で柔軟性に富んでおり、また用いる原料が安価で、製造プロセスの簡易化が可能となるためシリコン太陽電池に比べ製造コストを低く抑えられる可能性があり、次世代の太陽電池として期待されています。中でも有機薄膜太陽電池は、有害性材料を用いず、作製が簡便であると同時に高いエネルギー変換効率を達成できることから注目を集めています。

有機薄膜太陽電池は、電子受容性材料と電子供与性材料の複合膜からなる発電層を有しています(図1)。発電層に光が当たると、電子受容性材料もしくは電子供与性材料が光のエネルギーを吸収して励起状態となり、その励起状態からプラスとマイナスの電荷が発生し、電流が生じます。このように、有機薄膜太陽電池の発電メカニズムには電子受容性材料と電子供与性材料が主な役割を果たしていることから、高いエネルギー変換効率を実現するためにはこれらの材料をどのように設計するか、が重要となります。

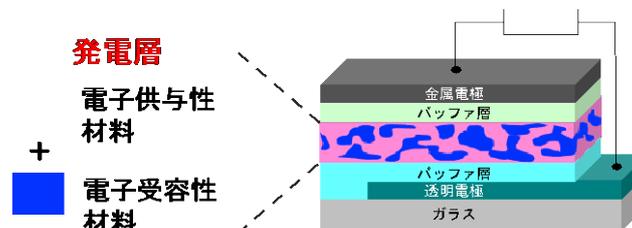


図1. 有機薄膜太陽電池の構造模式図.

高いエネルギー変換効率を実現するためには、電子受容性材料と電子供与性材料が、発生した電荷を効率よく電極まで流すだけでなく、太陽エネルギーを効率よく吸収することが必要です。3年ほど前までは、フラーレンというサッカーボール状の分子(図2左)が、マイナス電荷を効率よく伝達できるため、電子受容性材料として広く用いられていましたが、フラーレンは太陽エネルギーをほとんど吸収できないという欠点がありました。赤・緑・青色の光を混ぜ合わせると白色光になるように、太陽光には様々な色の光が含まれているため、それらを利用できる、非フラーレン型の電子受容性材料の開発が望まれており、現在世界中で研究が活発に行われています。高いエネルギー変換効率を達成する非フラーレン型の電子受容性材料の設計指針として、比較的電子豊富な部位を、強力な電子不足部位で挟んだ構造を用いることが有効であることがわかってきています。実際に、そのような構造を導入した ITIC という電子受容性材料では、太陽光を効率良く利用することができ、10-13%という高いエネルギー効率を実現されています(図2右)。

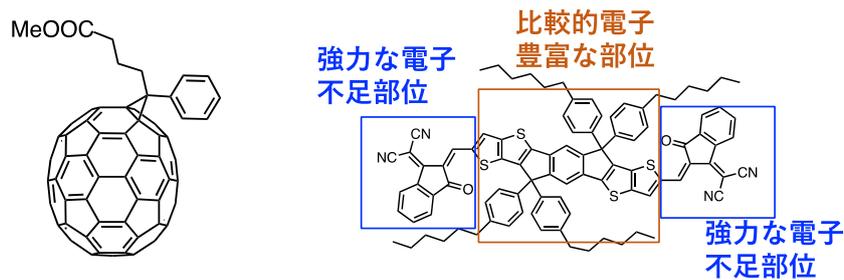


図 2. フラーレン型電子受容性材料（左）と非フルラーレン型電子受容性材料 ITIC の構造。

電子受容性材料が太陽光エネルギーを効率よく吸収するためには、バンドギャップを小さくすることが必要です。一方で、太陽光エネルギーを吸収して励起状態となった電子受容性材料が、効率よくプラスとマイナスの電荷を生じるには、励起状態が長い寿命を有することが望ましいのですが、一般的に、小さなバンドギャップを持つ材料は、励起状態が短くなってしまいます。ITIC のように、バンドギャップが小さいものの、励起状態の寿命が短い従来の材料を用いた有機薄膜太陽電池では、発電層において電子受容性材料と電子供与性材料をナノメートルレベルで細かく混合することにより、励起状態の寿命が短いという欠点を克服していました。しかしながら、そのような構造を再現性良く作ることは技術的に難しく、実用化への障害の一つとなっています。そのため、小さなバンドギャップと長い励起状態寿命を両立するような電子受容性材料の開発が待ち望まれていました。

2. 研究内容と成果

本研究では、電子受容性材料の分子間相互作用を制御することに着目しました。電子受容性材料が励起状態になると、振動運動や回転運動が激しくなってしまう、太陽光から得たエネルギーを電荷の発生に使うことなく、運動エネルギーとして失ってしまう場合があります。バンドギャップが小さい材料は、そのような運動エネルギーへの変換が行われやすいために、励起状態の寿命が短くなります。そこで、薄膜中での分子間相互作用により分子を動きにくくすることができれば、励起状態を長寿命化し、太陽光から得たエネルギーを効率よく電荷の発生に使うことができると考えました。

本研究では、ITIC の比較的電子豊富な部位に、ベンゼン環やピリジン環が二次元平面状につながった構造を組み込んだ電子受容性材料 TACIC を設計・合成しました（図 3）。二次元平面構造部位は、薄膜中で強い分子間相互作用を示すことがわかっています。そのため、TACIC 膜は ITIC 膜と同程度の小さなバンドギャップを有するにも関わらず、励起状態の寿命は 50 倍以上長くなりました。つまり、TACIC 膜では小さなバンドギャップと長い励起状態寿命の両立が達成できました。TACIC を用いた有機薄膜太陽電池は 9.92% のエネルギー変換効率を示し、この値は我々の研究グループが ITIC を用いて作製した有機薄膜太陽電池でのエネルギー変換効率（9.71%）に比べて、わずかながら向上することがわかりました。発電層の膜構造を詳細に調べると、TACIC と電子供与性材料との混合具合は、ITIC と電子供与性材料との混合に比べて細かいことがわかりました。にも関わらず、TACIC の励起状態が長く続くため、電荷の発生効率は両者でほぼ同程度であることがわかりました。

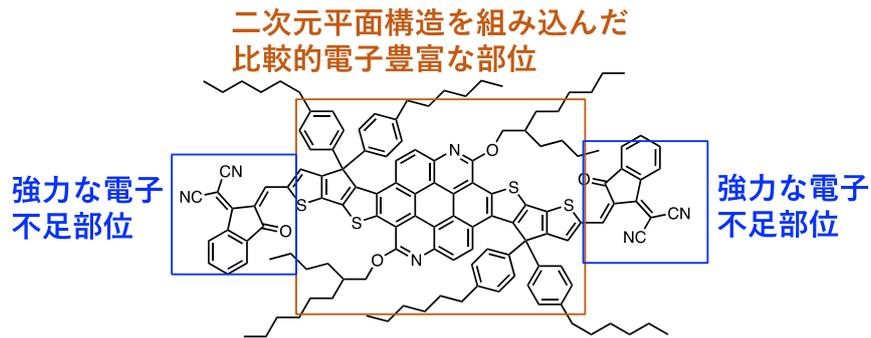
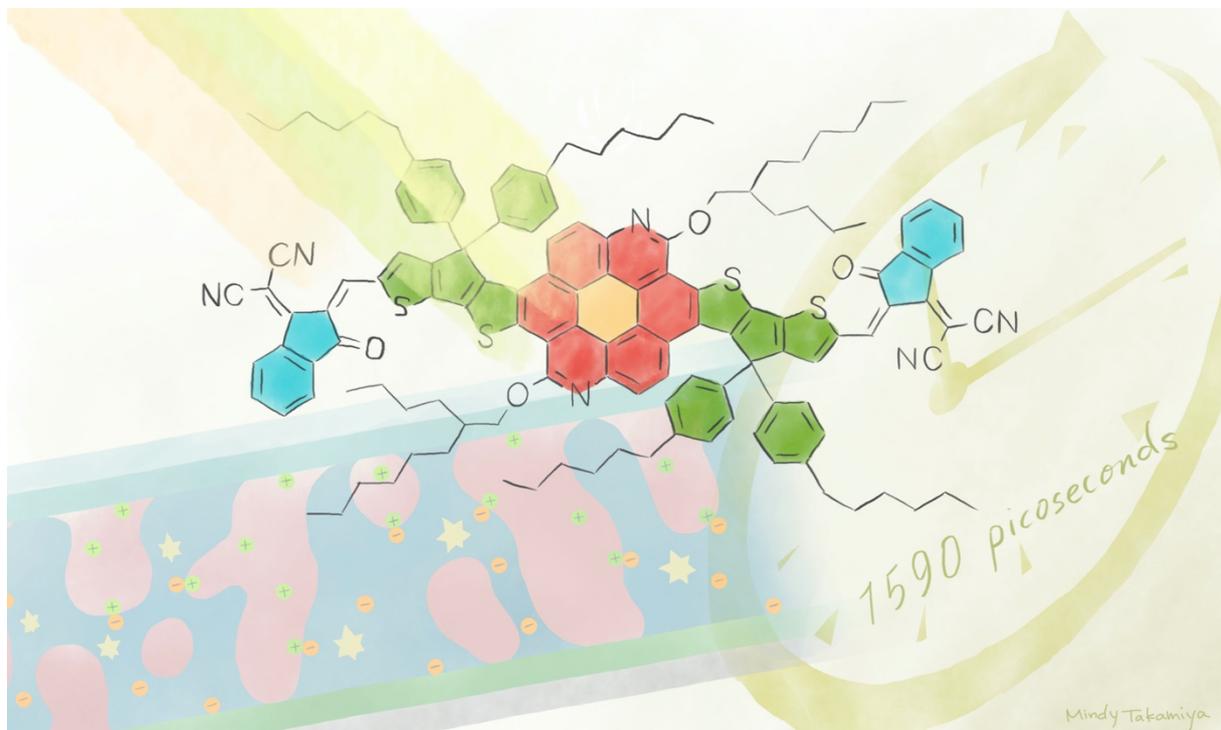


図3. 本研究で開発した非フラーレン型電子受容性材料 TACIC の構造.

3. 今後の展開

本研究成果は、これまでエネルギーバンドギャップ則により実現不可能と考えられてきた、小さなバンドギャップと長い励起状態寿命の両立をした電子受容性材料を、分子間相互作用を利用することで創出できるという、新たな分子設計指針を与えたと言えます。その電子受容性材料を用いた有機薄膜太陽電池は 10% 程度のエネルギー変換効率を示しました。また、励起状態が長寿命化した材料を用いた場合には、発電層における電子受容性材料と電子供与性材料の混ざり具合を精密に制御する必要性が原理上なくなります。そのため、高いエネルギー変換効率を示す有機薄膜太陽電池を作りやすくなり、実用化に向けた非常に大きな一歩となることが期待されます。



今回開発された電子受容性材料 TACIC は、これまでの材料に比べ、約 50 倍も励起状態を長く保つことができる。 イラスト 高宮ミンディ

4. 用語解説

- ※1 励起状態：量子力学的な系の状態のうち、エネルギー的に最も安定な状態（基底状態）以外の、よりエネルギーの高い状態を指します。太陽光を吸収することで作られる励起状態は、有限の寿命をもつ不安定な状態です。励起状態にある分子は、発光や電荷生成、運動エネルギー放出などを起こし、基底状態に戻ります。
- ※2 有機薄膜太陽電池：2種類の有機半導体（電子受容性材料と電子供与性材料）の複合膜からなる発電層が、バッファ層を介して透明電極と金属電極で挟まれた構造をしています（図1）。軽量、フレキシブルで意匠性が高く、塗布プロセスにより安価に作られることが期待され、自然エネルギー利用の観点からも社会的に注目されています。
- ※3 バンドギャップ：半導体材料において、電子に占有された最も高いエネルギー準位から、電子に占有されていない最も低いエネルギー準位までのエネルギー差を指します。半導体材料は、バンドギャップよりも小さなエネルギーを有する光を吸収することができません。いろいろな種類の光が混ざった太陽光を有効活用するためには、小さなバンドギャップを有することが一般的に望ましいです。

5. 研究プロジェクトについて

本研究は科学研究費助成金（基盤A）の助成を受けています。

6. 論文タイトル・著者

“Efficient light-harvesting, energy migration, and charge transfer by nanographene-based nonfullerene acceptor small-molecule exhibiting unusually long excited-state lifetime in film state”

（参考訳：薄膜状態で極めて長い励起状態寿命を示すナノグラフェン型非フラーレン電子受容体による高効率な光捕集、エネルギー輸送、および電荷移動）

著者：Tomokazu Umeyama, Kensho Igarashi, Daiki Sasada, Yasunari Tamai, Keiichi Ishida, Tomoyuki Koganezawa, Shunsuke Ohtani, Kazuo Tanaka, Hideo Ohkita and Hiroshi Imahori
Chemical Science | DOI: doi.org/10.1039/C9SC06456G