

2008年6月19日

独立行政法人 理化学研究所
財団法人 高輝度光科学研究センター

太陽電池の構造に生体膜の原理を導入、光電効率の飛躍的向上に期待

- 液晶性有機薄膜の理想的な分子配列を実現 -

今日我々は、二酸化炭素の過剰排出による地球温暖化や、化石燃料資源の枯渇など、さまざまな環境問題に直面しています。その解決策の1つとして、クリーンで枯渇の心配のない、太陽光をエネルギーとして利用する技術の開発に関心が寄せられています。なかでも、低コスト化・軽量化・大面積化が期待できる有機薄膜太陽電池に注目が集まっており、世界中の研究者が、その実現と高効率化に向けてしのぎを削っています。有機薄膜太陽電池において、光電変換効率を向上させるためのポイントの一つとして、いかにして2種類の分子（電子供与体と受容体）が相分離した状態で、お互いの接触面積を広くとる事ができるか、という点が挙げられます。

このようなナノ相分離構造を実現する目的で、今回、「分子プログラミングによる電子ナノ空間の創成と応用」プロジェクトを推進している科学技術振興機構の研究グループは、有機半導体材料に対し、生体膜分子に見られるような親水性と疎水性（両親媒性）の導入を試みました。すなわち電子供与体であるオリゴチオフェン部位に疎水性の鎖を、電子受容体であるフラレン部位に親水性の鎖を導入し、それらが連結した分子を設計・合成しました。理研放射光科学総合研究センターの研究グループは、分子の詳細な配列構造について調べるため、大型放射光施設 SPring-8 を用いた小角 X 線散乱測定および解析を行いました。その結果、両親媒性の導入により、各分子部位が明確に相分離した構造が実現していることを明らかにしました。さらには、両親媒性の導入により、両親媒性を導入しない場合と比較して約 10 倍大きな光導電性を取り出すことに成功しました。

このように、両親媒性をモチーフにした新たな分子設計によって、今後、より優れた太陽電池の材料開発が進むと期待されます。

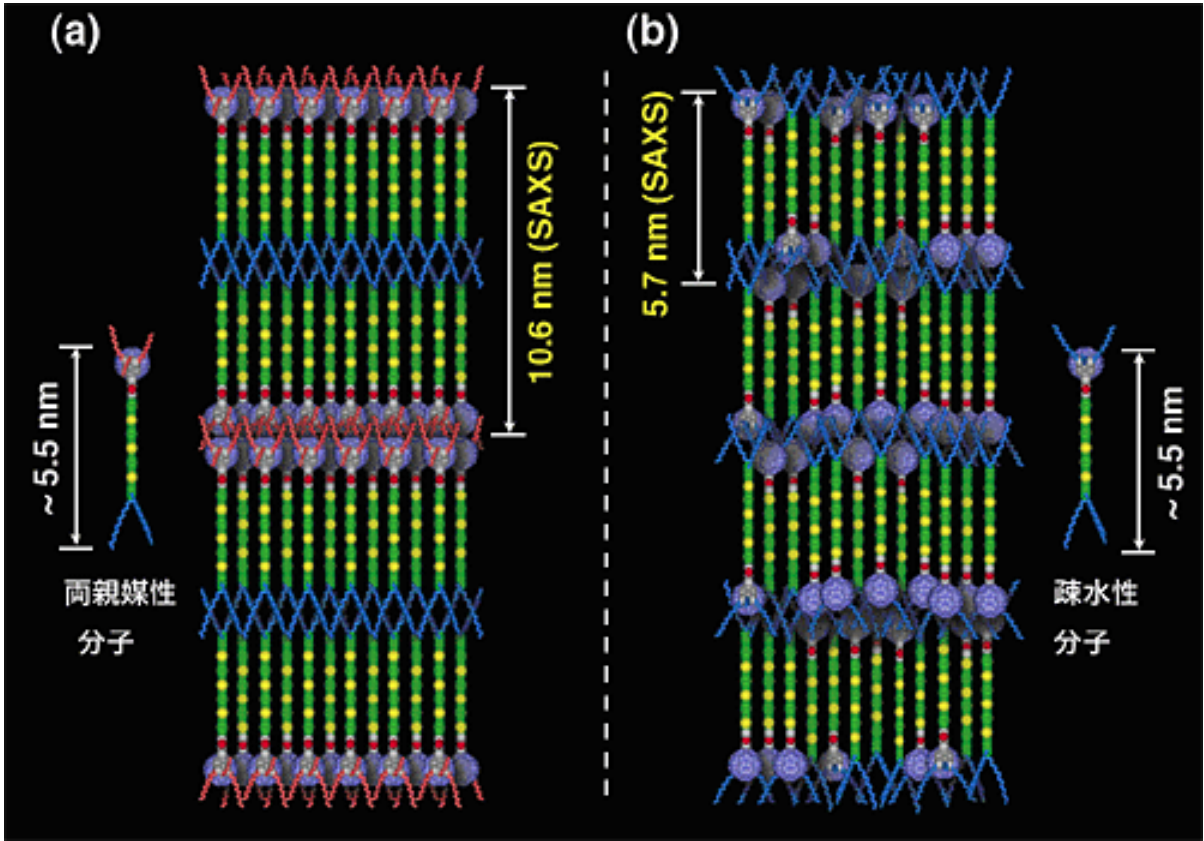


図 分子配列構造の模式図
 (a) 両親媒性分子 (b) 疎水性分子

2008年6月19日

独立行政法人 理化学研究所
財団法人 高輝度光科学研究センター

太陽電池の構造に生体膜の原理を導入、光電効率の飛躍的向上に期待

- 液晶性有機薄膜の理想的な分子配列を実現 -

◇ポイント◇

- ・親水性と疎水性を同時に導入し、液晶分子の周期配列構造をナノサイズで制御
- ・明確な相分離構造によって、10倍の光電流を取り出すことに成功
- ・環境・エネルギー問題解決に向けた新たな分子デザインを提案

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）と財団法人高輝度光科学研究センター（吉良爽理事長）、独立行政法人科学技術振興機構（北澤宏一理事長）は、有機薄膜太陽電池^{*1}の有機分子に両親媒性^{*2}を導入すると、理想的な分子配列構造が実現することを、大型放射光施設SPring-8^{*3}を使って解明しました。これは科学技術振興機構（JST）ERATO-SORST「分子プログラミングによる電子ナノ空間の創成と応用」（総括責任者：相田卓三東京大学教授）の相田卓三プロジェクトリーダー、李維実研究員、山本洋平研究員と、理研放射光科学総合研究センター（石川哲也センター長）高田構造科学研究室の高田昌樹主任研究員、高輝度光科学研究センター（JASRI）利用研究促進部門の佐々木園主幹研究員、増永啓康研究員らの共同研究による成果です。

現在、地球環境問題やエネルギー問題を解決するために、有機薄膜を利用した太陽電池の実現や高効率化に向けて、世界中がしのぎを削って研究活動を繰り広げています。有機薄膜の物質として現在有望視されているのは、ポリチオフェン^{*4}とフラレン誘導体^{*5}の混合体です。光電変換効率^{*6}を高めるためには、2つの混合体それぞれが相分離^{*7}した状態であるとともに、お互いの接触面積が広くとれることが重要なポイントです。

JSTの研究グループは、これらの条件を満たすデザインとして生体膜^{*8}を模した分子構造を持つ新たな分子の設計に取り組み、オリゴチオフェン^{*4}に疎水性の側鎖を、フラレンに親水性の側鎖を導入し、これらを連結した分子骨格を合成しました。そして理研・JASRI・JSTの研究グループは、精密な分子配列構造の解析に挑みました。適切な温度条件で処理したところ、分子が自発的に配列して液晶^{*9}状態を形成し、オリゴチオフェン部位（疎水性）とフラレン部位（親水性）が相分離して層構造を形成している様子を、SPring-8の放射光による小角X線散乱測定^{*10}で明らかにしました。さらには、親水性と疎水性の側鎖を導入しない場合と比べ、光導電性が約10倍大きくなることを見いだしました。本研究成果は、米国化学会誌『*Journal of the American Chemical Society*』に掲載されるに先立ち、オンライン版に近日掲載予定です。

1. 背景

私たちは、二酸化炭素の過剰排出による地球温暖化問題や、石油などのエネルギー資源の枯渇など、さまざまな環境問題に直面しています。これらの問題を解決す

る方法の1つとして、クリーンで枯渇の心配のない太陽光をエネルギーとして用いる技術の開発に、大きな関心が寄せられています。現在実用化されている太陽電池は、無機材料からなる非晶質のシリコン薄膜を用いた太陽電池（アモルファスシリコン太陽電池）が主流となっています。さらなるエネルギーの高効率化を求め、低コスト化、軽量化、および大面積化が可能な有機薄膜太陽電池が熱望され、世界中で非常に多くの研究者がその実現に向けてしのぎを削っています。

この有機薄膜太陽電池を作製する上で、特に有望視されている有機物質として、導電性高分子であるポリチオフェンと、炭素原子がサッカーボール状に結合したフラレン誘導体の混合体があります。この混合体の溶液を導電性基板上に塗布して、バルクヘテロ接合^{*1}を形成し、光起電力を取り出します。この光電変換効率を向上させるためには、それぞれの分子が相分離した状態で、しかもお互いの接触面積を広くとる事が、重要なポイントの1つと考えられています。

2. 研究手法と成果

今回、JSTの研究グループは、バルクヘテロ接合に代わるデバイス設計として、あらかじめチオフェン部位とフラレン部位が連結した分子を考案しました。具体的には、分子が同じ部位同士で集積するための分子デザインとして、生体膜で見られるような親水性と疎水性の両親媒性を取り入れました。すなわち、チオフェン部位には疎水性の脂肪側鎖を、フラレン部位には親水性のトリエチレングリコール鎖を取り付けました（図1上）。この分子を減圧下で加熱した後に室温まで冷却したところ、室温で液晶状態となりました。各分子は、その化学構造から予測すると、凝集して数ナノメートル（nm：10億分の1メートル）から数十ナノメートルスケールの層構造を形成する可能性があります。そこで、理研・JASRIの研究グループとともにSPRING-8の高輝度X線（ビームライン40B2）を利用して、試料からの微弱な小角散乱を精度よく計測し、得られた散乱データに基づき液晶状態における分子配列構造を検討したところ、分子長のほぼ2倍（10.6ナノメートル）の周期構造が明らかになりました（図2a）。

一方、側鎖を両方とも疎水性の脂肪側鎖としたところ（図1下）、分子の配列構造は、ほぼ分子長（5.7ナノメートル）の周期構造であることもわかりました（図2b）。

以上のように、両親媒性の分子設計により、側鎖が両方とも疎水性となっている分子よりも明確な相分離構造が実現し、その構造を、放射光を用いた小角散乱により分子レベルで明らかにすることに成功しました。

実際に、これらの分子を用いて光照射による電気特性の変化を調べたところ、両親媒化により明確な相分離構造を形成している系の方が、約10倍大きな光電流を実現し（図3）、さらに電流の担い手である光キャリア（光を照射した際にできるキャリア）の長寿命化（電流の担い手としての性質を長時間失わずにいること）を実現しました。これらの特性は、今後チオフェン部位とフラレン部位が連結した分子を用いて有機薄膜太陽電池を作製する上で、非常に重要な要素になると考えられます。

3. 今後の期待

今回、室温で液晶性を発現する有機半導体材料の作製に成功したことは、デバイ

スの製造プロセスを簡便化する点で大変有用であると考えられます。また、液晶相における分子配列構造の詳細な解析に成功したことで、今後、実用的な光起電力特性の発現と向上に向けた有機薄膜太陽電池の試作が期待できます。さらに、今回の成果で浮き彫りとなった両親媒性の優位性をモチーフとした分子設計が、分子のナノ相分離構造を実現する上でのユニバーサルデザインとして用いられることが期待できます。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

放射光科学総合研究センター 高田構造科学研究室

主任研究員 高田 昌樹 (たかた まさき)

Tel : 0791-58-2942 / Fax : 0791-58-2717

播磨研究推進部 企画課

Tel : 0791-58-0900 / Fax : 0791-58-0800

財団法人高輝度光科学研究センター

利用研究促進部門

主幹研究員 佐々木 園 (ささき その)

Tel : 0791-58-9353 / Fax : 0791-58-1873

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

財団法人高輝度光科学研究センター 広報室

Tel : 0791-58-2785 / Fax : 0791-58-2786

<補足説明>

※1 有機薄膜太陽電池

導電性高分子や色素などの有機半導体を積層もしくは混合してできる薄膜を用いた太陽電池。光起電力効果（光を物質に照射することで発生する電力）を利用し、光エネルギーを直接電力に変換するデバイス。

※2 両親媒性

親水性の部位と疎水性の部位を有する分子が持つ性質。親水部位同士、疎水部位同士で集合しやすく、シャボン玉や生体膜においてよく見られる性質。

※3 大型放射光施設 SPring-8

理研が所有する、兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す施設。SPring-8 の名前は **Super Photon ring-8GeV** に由来する。放射光（シンクロトロン放射光）とは、荷電粒子が磁場の中で加速されるとき放射される光の 1 種であり、特に円型加速器を用いて加速した場合に射出する光を指す。

※4 ポリチオフェン、オリゴチオフェン

チオフェンの重合により生成する高分子をポリチオフェンという。一般にホール（正孔）を輸送する特性を持つ。また、チオフェン部位の数が数個に限定されたものをオリゴチオフェンと呼ぶ。オリゴチオフェンもホール（正孔）を輸送する特性を持つ。

※5 フラーレン誘導体

炭素原子が結合し球状の構造体を形成したものをフラーレンという。ここでは特に炭素原子 60 個が結合してできるサッカーボール状の構造体に化学的な修飾を施し、有機溶媒に溶かすことができる状態とした分子を指す。電子を輸送する特性に優れている。

※6 光電変換効率

物質が光を吸収し、電導キャリアへ変換する割合。照射光子数に対する電導キャリア数の比で表され、この値が大きいほど性能の良い太陽電池であるといえる。

※7 相分離

均一な混合物が、それぞれの（純）物質の相（同一の組成を持つ部分）に分かれていく現象。

※8 生体膜

細胞や細胞小器官の内部と外部を隔てる膜。

※9 液晶

流動性はあるが、分子の配向がそろった相。

※10 小角 X 線散乱測定

X 線を物質に照射して散乱する X 線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法。

※11 バルクヘテロ接合

電子供与体および受容体となる分子を混合した溶液を基板上に塗布し薄膜を形成することにより、ホール輸送層と電子輸送層を接合する方法。

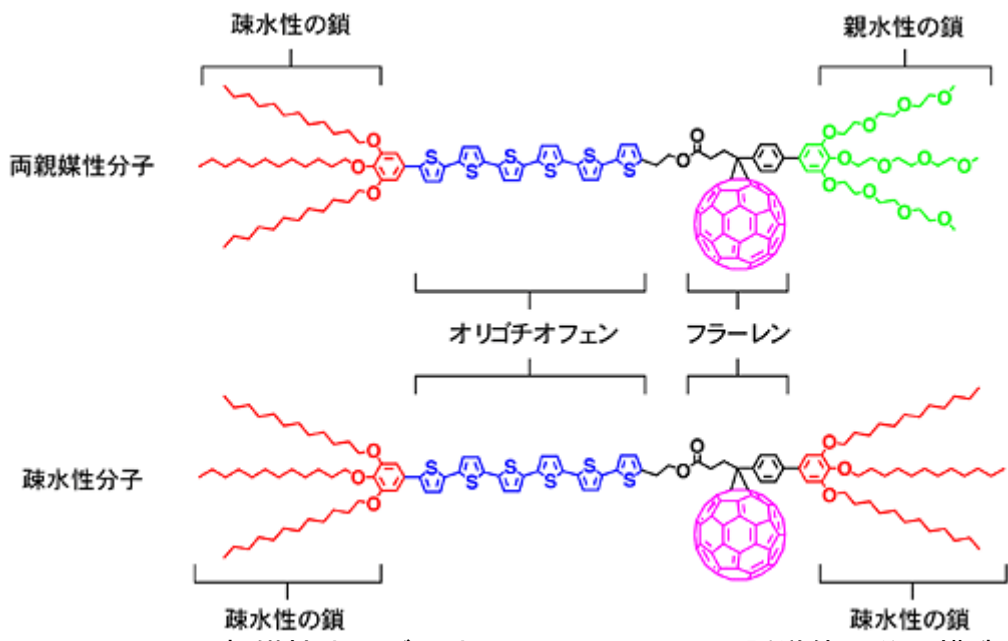


図1 (上) 両親媒性オリゴチオフェン-フラレーン誘導体の分子構造
 (下) 疎水性オリゴチオフェン-フラレーン誘導体の分子構造

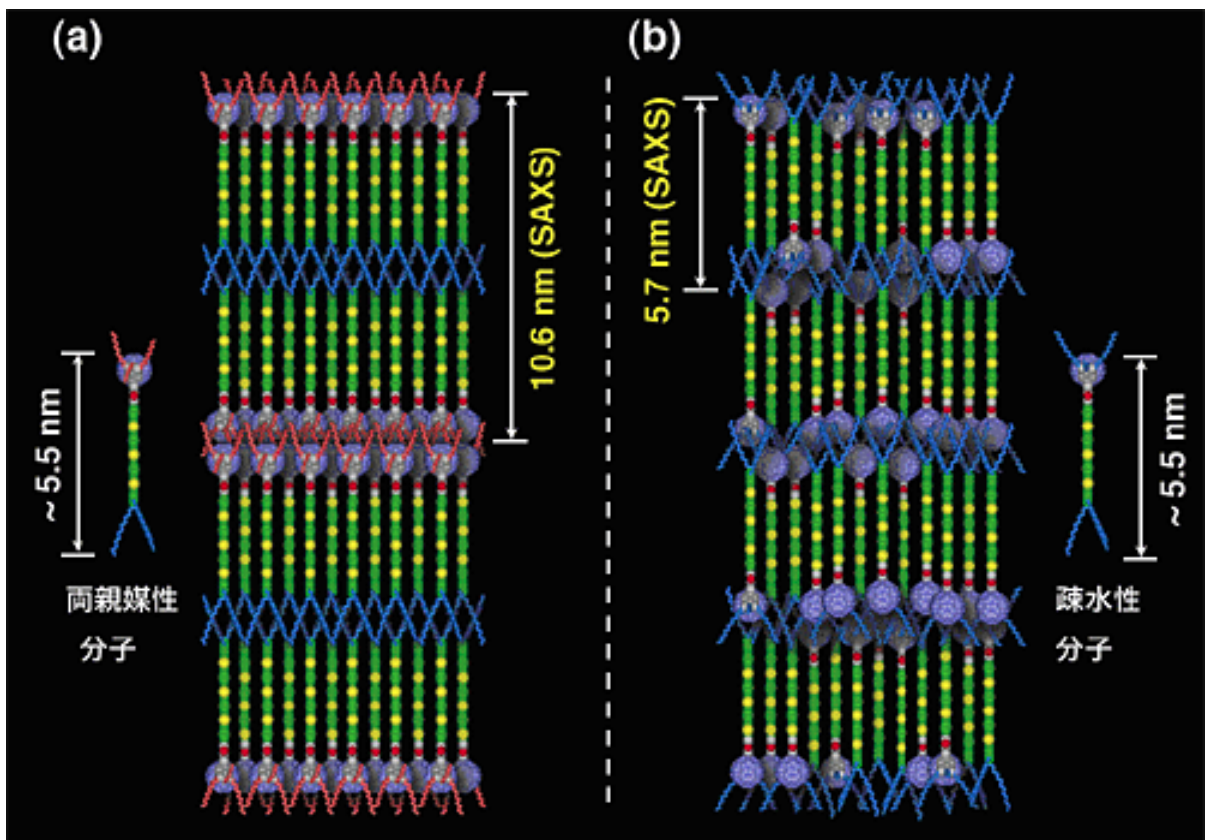


図2 (a) 両親媒性分子からなる分子配列構造の模式図
 (b) 疎水性分子からなる分子配列構造の模式図

疎水性分子に比べ、両親媒性分子の方がより明確で長周期な相分離構造を形成する。疎水性分子は不揃いな向きで配列しているが、両親媒性分子は秩序的に配列している。

薄紫色の丸がフラーレン、黄色と緑の縞線がオリゴチオフェン、青と赤の鎖がそれぞれ疎水性側鎖、親水性側鎖を示す。

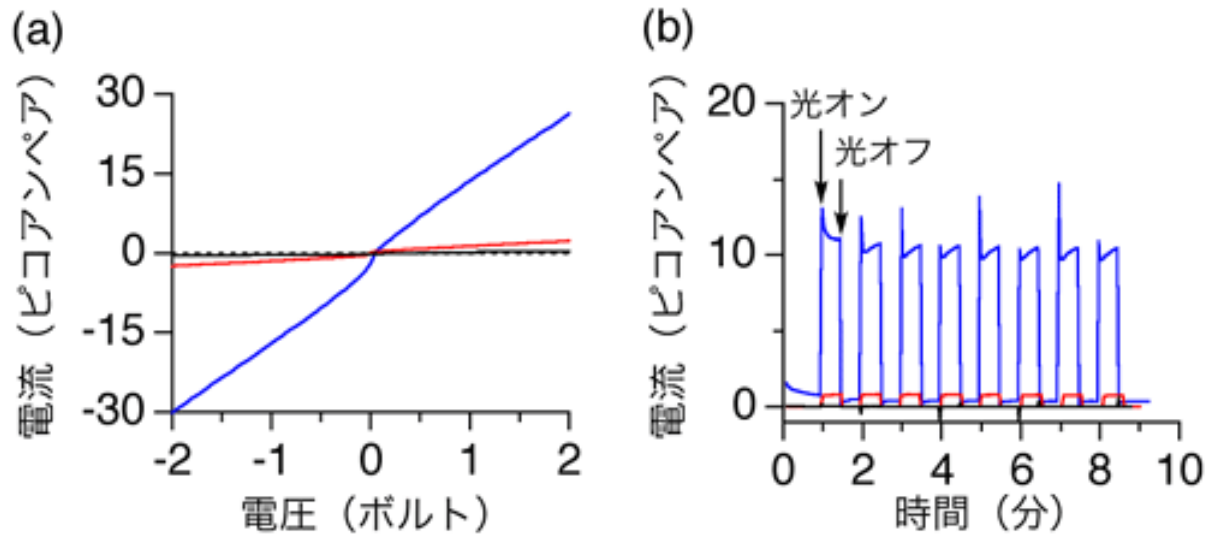


図3 (a) 両親媒性分子（青）および疎水性分子（赤）から作製した薄膜に光照射した際の電流－電圧特性
(b) 両親媒性分子（青）および疎水性分子（赤）から作製した薄膜に光照射/非照射を繰り返した際の電流値の変化

両親媒性分子から作製した薄膜の方が、電圧の変化に対して約 10 倍大きな電流が流れる。