

新規色素設計指針を開発 世界最高の太陽光エネルギー変換効率の実現に向けて

- ・有機太陽電池の一種である、色素増感太陽電池で世界最高の性能を持つ色素を上回る性能を実現
- ・色素増感太陽電池の高性能化・実用化に向けた、新たな色素設計指針を開発

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）と東野智洋（ひがしの・ともひろ）工学研究科助教らのグループは、現在ポルフィリン色素^(注1)の中で世界最高のエネルギー変換効率を示す色素を上回る性能をもつ、新規ポルフィリン色素を開発することに成功しました。

太陽光発電の中で、有機化合物を用いた有機太陽電池は、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、有機太陽電池の一種である色素増感太陽電池^(注2)は、容易に作製が可能で、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。色素増感太陽電池の発電メカニズムには有機色素が主な役割を果たしています。そのため、高いエネルギー変換効率を実現するには有機色素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。

これまで、ドナー・アクセプター構造^(注3)をもつポルフィリン色素のエネルギー変換効率が最高で13%という一方で、縮環ポルフィリン色素^(注4)はエネルギー変換効率が低く、あまり注目されていませんでした。しかし今回、適切な分子設計を行うことにより、世界で初めて縮環ポルフィリン色素で10%を超えるエネルギー変換効率を達成しました。この結果は、縮環ポルフィリン色素に再びスポットライトを当て、色素増感太陽電池の新たな分子設計指針を与えたと言えます。また、現在世界最高のエネルギー変換効率を示す色素を参考色素として太陽電池性能比較を行い、今回開発した色素が参考色素を上回る性能を示すことを明らかにしました。このことから、さらなる太陽電池作製条件の最適化により参考色素で13%のエネルギー変換効率を達成することで、今回開発した色素で13%を超える世界最高のエネルギー変換効率が実現できると期待できます。さらには、本研究における分子設計指針をもとに色素の改良を行うことで、15%のエネルギー変換効率の実現も視野に入ります。実験室レベルでの15%というエネルギー変換効率が、実用化における一つの目安とされているため、色素増感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。

本研究成果はアメリカオンライン科学誌「Journal of the American Chemical Society（アメリカ化学会誌）」に2019年6月13日に掲載されました。

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、シリコン太陽電池が実用化されていますが、その製造コストや重量による設置場所の制限などにより、まだまだ普及には課題があります。一方で、有機化合物を用いた有機太陽電池は、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。中でも色素増感太陽電池は、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。

色素増感太陽電池は、有機色素を吸着させた半導体電極と金属電極で電解液を挟み込んだ構造をしています（図1）。この色素増感太陽電池に光が当たると、有機色素から半導体電極に電子が受け渡され、外部回路へと電子が取り出されます。その後、外部回路を通った電子は金属電極から電解液を通して有機色素へと戻ってきます。このように、色素増感太陽電池の発電メカニズムには有機色素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有機色素をどのように設計するか、が重要となります。

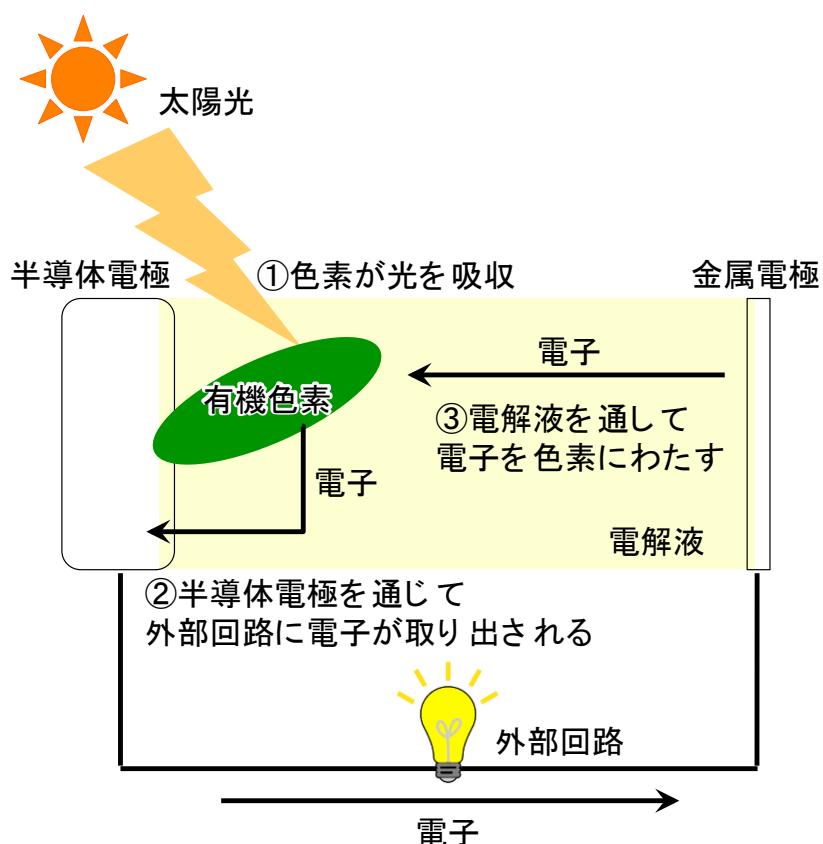


図1. 色素増感太陽電池の模式図。

高いエネルギー変換効率を実現するためには、まず、太陽光を効率よく利用できることが必要です。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、光捕集能の高い色素を目指した研究が進められてきました。色素増感太陽電池の初期においては、ルテニウムという金属を用いた色素が用いられていましたが、ルテニウムがレアメタルであり、コストがかかるため、金属を用いない有機色素の開発が求められています。その中で、我々の研究グループではポルフィリンという有機色素に注目して研究を進めてきました。ポルフィリンは我々の血液の赤色（ヘモグロビン）や植物の緑色（クロロフィル）など、自然界にも様々な形で存在しており、生命の色素とも呼ばれています（図2）。我々は、自然界のポルフィリンが可視光を効率よく利用できることに着目し、ポルフィリン色素による色素増感太陽電池の高性能化を世界に先駆けて提案し、研究をリードしてきました。

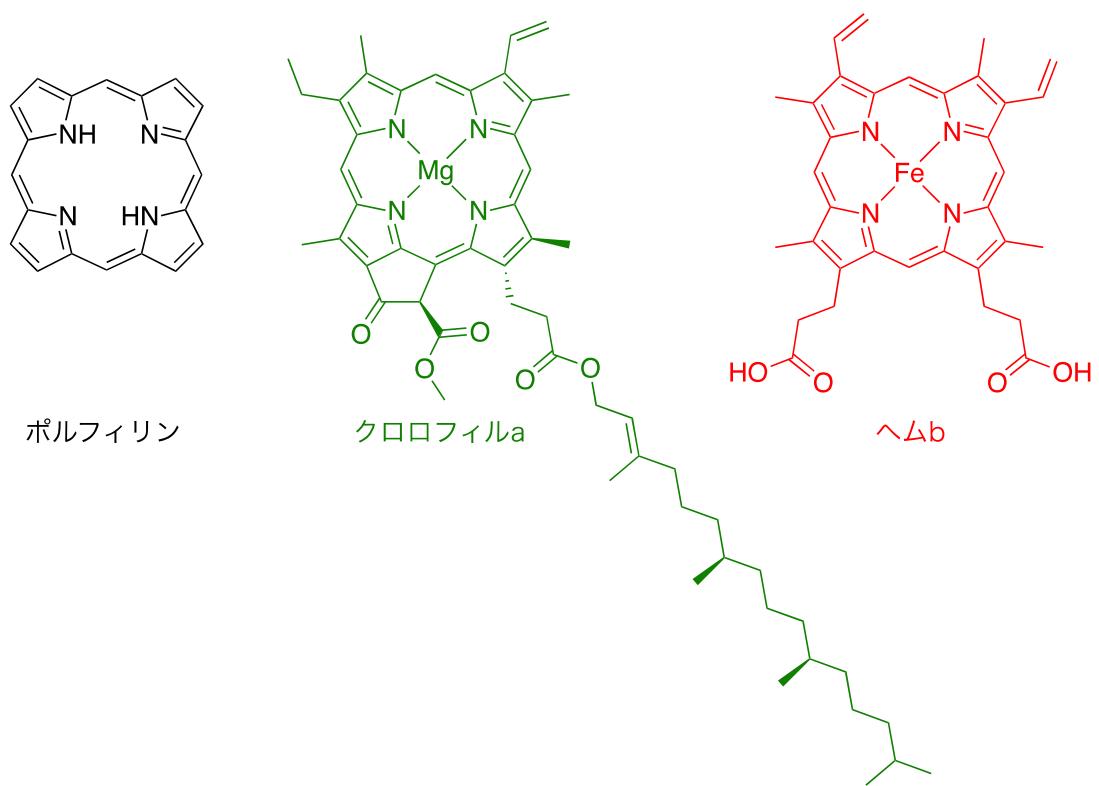


図2. ポルフィリンとポルフィリンからなる有機色素の例.

現在、高いエネルギー変換効率を達成する色素の設計指針として、電子供与性のドナー部位・電子受容性のアクセプター部位を含む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、ドナー・アクセプター構造を導入したSM315やGY50といったポルフィリン色素では太陽光を効率良く利用することができ、2014年に13%という世界最高のエネルギー効率が実現されています（図3）。しかし、その後エネルギー変換効率の最高値は更新されておらず、新たな色素の開発が待ち望まれていました。

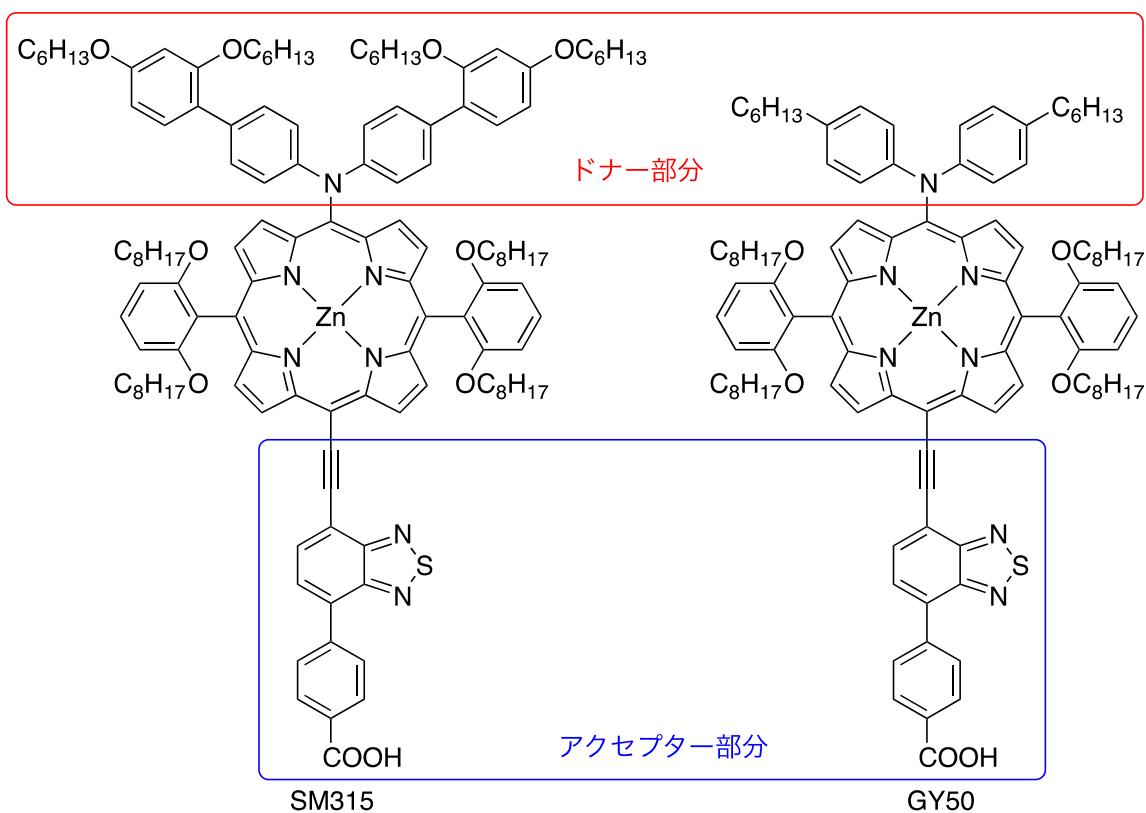


図 3. 高いエネルギー変換効率を達成しているドナー・アクセプター型ポルフィリン色素.

2. 研究内容と成果

本研究では、縮環ポルフィリン色素に注目しました。縮環ポルフィリン色素は、ポルフィリンとパイ共役分子の全体にパイ電子が広がることにより、高い光捕集能を持つことが知られています。しかし、ドナー・アクセプター構造を用いた色素並みの高いエネルギー変換効率を実現できていなかったため、太陽電池の高性能化を実現するための分子設計指針には不向きであると考えられていました。その理由のひとつが、発電メカニズムにおける、外部回路への電子の取り出し・電子の回収をうまく行えていないことがあります。すなわち、パイ共役系を拡張しつつ、外部回路への電子の取り出し・電子の回収をうまく行える縮環ポルフィリン色素を設計できれば、高性能化を実現できると考えました。

そこで、ポルフィリンに直接パイ共役分子を縮環させるのではなく、炭素原子を1つ挟み込んでパイ共役分子を縮環させたポルフィリン色素 DfZnP-iPr を設計・合成しました（図 4）。この色素を用いた色素増感太陽電池は 10.1% 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 GY50 を用いて作製した色素増感太陽電池でのエネルギー変換効率（10.0%）とほぼ同等の性能をもつことがわかりました。縮環ポルフィリン色素で 10% を超えるエネルギー変換効率を達成したのは世界初であり、炭素原子を1つ挟み込んでパイ共役分子を縮環させるという手法が、高性能色素増感太陽電池を実現する、新たな分子設計指針となることを明らかにしました。さらに、LEG4 という有機色素を組み合わせることで、DfZnP-iPr を用いた色素増感太陽電池のエネルギー変換効率は 10.7% に向上し、GY50 を上回る性能を実現しました。

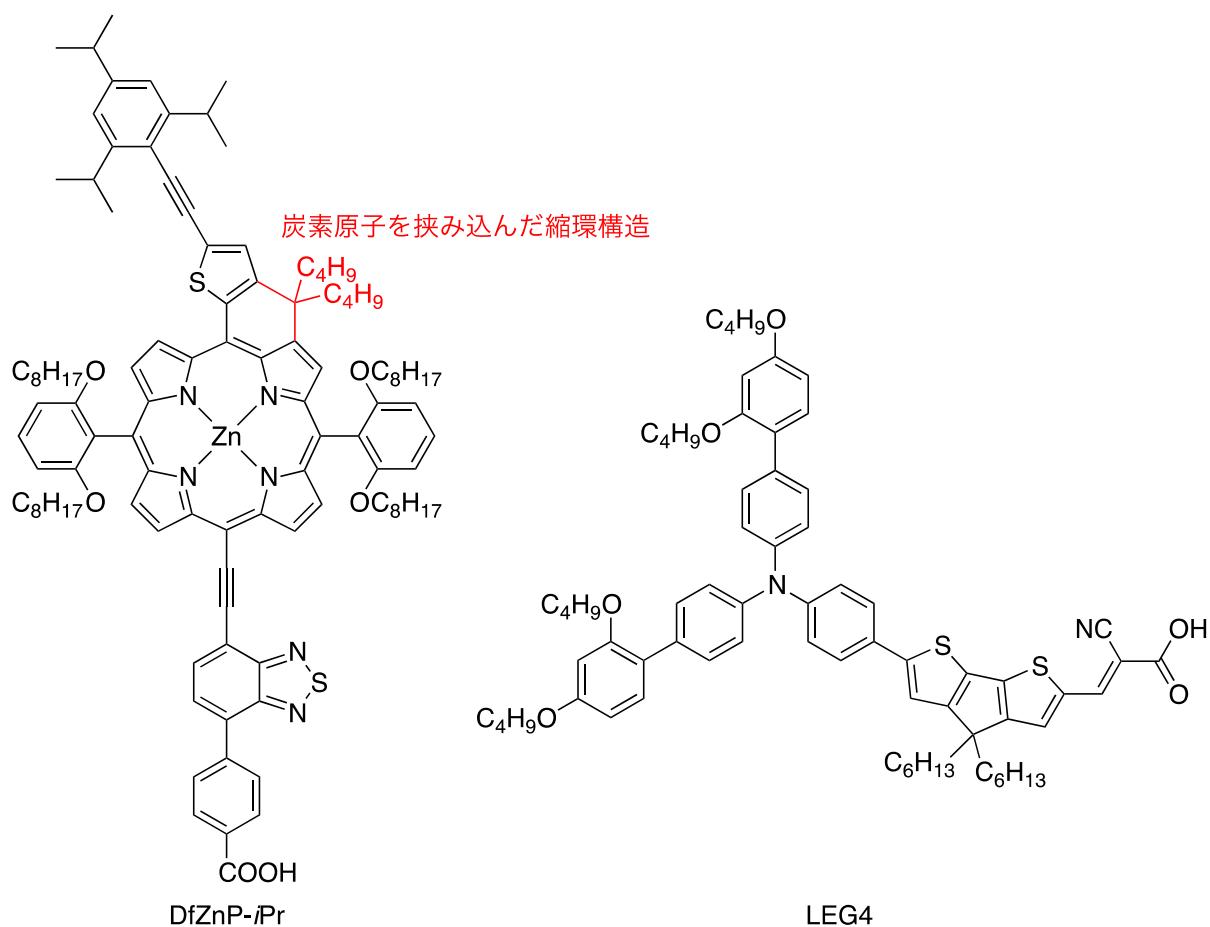


図 4. 本研究で開発した縮環ポルフィリン色素、および組み合わせに用いた有機色素.

3. 今後の展開

本研究成果は、これまで色素増感太陽電池の高性能化が実現できずに関心が失われていた、縮環ポルフィリン色素に再びスポットライトを当て、新たな分子設計指針を与えたと言えます。特に、現在世界最高のエネルギー変換効率を実現しているポルフィリン色素を上回る性能を示す色素を開発できたことから、さらなる太陽電池作製条件の最適化を行うことで、13%を超える世界最高のエネルギー変換効率が実現できると期待できます。さらに、本研究における分子設計指針をもとに、さらなる色素の改良を行うことで、15%のエネルギー変換効率の実現も視野に入ります。実験室レベルでの15%というエネルギー変換効率が、実用化における一つの目安とされているため、色素増感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。

4. 用語解説

- ※1 ポルフィリン色素：ピロールと呼ばれる窒素原子を含むパイ共役分子が4つ結合し、環状構造を作った分子をポルフィリンと呼びます。ポルフィリンは可視光を吸収することができ、自然界にも様々な形で存在しています。
- ※2 色素増感太陽電池：有機色素が吸着した半導体電極と金属対極を貼り合わせ、その間に電

解液を封入することで作製できるサンドイッチ型の有機太陽電池デバイスです。デバイスの組み立てを空気下で行うことができるなど、作製が簡便でありながら比較的高いエネルギー変換効率を有するため注目されています。

- ※3 ドナー・アクセプター構造：電子豊富な置換基（ドナー）と電子不足な置換基（アクセプター）を導入した構造のことを言います。ドナー・アクセプター型構造とすることにより、可視光のさまざまな光を効率よく吸収できるようになるため、光捕集能を向上させることができます。
- ※4 縮環ポルフィリン色素：ポルフィリン色素にパイ共役分子を組み合わせる際、1箇所だけで結合させるのではなく、2箇所以上で結合させ、ポルフィリンとパイ共役分子の間に環状構造ができている色素のことを言います。縮環ポルフィリン色素とすることにより、ポルフィリンとパイ共役分子のねじれがなくなり、パイ電子が効果的に広がることができ、光捕集能が向上することから注目されました。

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・若手研究）の助成を受けています。

6. 論文タイトル・著者

"Renaissance of Fused Porphyrins: Substituted Methylene-bridged Thiophene-fused Strategy for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells"

（参考訳：縮環ポルフィリンのルネサンス：高効率色素増感太陽電池を指向した置換メチレン架橋チオフェン縮環による戦略）

著者：Yuma Kurumisawa, Tomohiro Higashino, Shimpei Nimura, Yukihiro Tsuji, Hiroshi Imahori
Journal of the American Chemical Society | DOI: 10.1021/jacs.9b03302