



2021年8月12日

報道各位

クロロフィル色素誘導体を用いて天然光合成を模倣した有機太陽電池の動作機構の 解明とヒドロキノン酸化還元媒体を利用した光電変換性能の向上

～関西学院大学、吉林大学（中国）、長浜バイオ大学、立命館大学の共同研究グループ～

関西学院大学
長浜バイオ大学
立命館大学
吉林大学

関西学院大学生命環境学部の浦上千藍紗専任講師、橋本秀樹教授らによる研究グループは、吉林大学（中国）、長浜バイオ大学、立命館大学の研究グループと共同で、クロロフィル色素（Chl）誘導体を用いて天然光合成を模倣した有機太陽電池の動作機構の解明とヒドロキノン酸化還元媒体を利用した光電変換性能の向上に成功しました。

Chl 誘導体を用いた有機太陽電池は、高い光起電力性能を持っており、注目されています。Chl 誘導体の原料となる葉緑素は、天然に豊富に存在し、その生分解性を考慮すると、環境への負荷の少ない将来の応用が期待されています。しかしながら、Chl 誘導体の光励起ダイナミクスは未だに解明されておらず、Chl 誘導体を用いた太陽電池の動作原理は推定の域を超えていませんでした。そこで、本研究ではサブナノ秒時間分解吸収分光法を用いて Chl 誘導体の溶液状態と薄膜状態における励起種とキャリア種を実験的に同定しました。また、その際に用いた酸化還元媒体であるヒドロキノンを用いた有機太陽電池の光電変換性能の向上に結び付けました。

本研究成果は、これまで未解明であった有機太陽電池の動作機構を解明することで、性能向上の鍵となるプロセスを特定し、実際に性能向上に結び付けることを示しており、今後の有機太陽電池の開発のための明確な設計指針を提示しています。

本研究成果は、Nature Publishing Group が出版する国際学術誌『Communications Chemistry』のオンライン版に2021年8月11日付で掲載されました。

<https://www.nature.com/articles/s42004-021-00556-5>

<ポイント>

- ・ サブナノ秒時間分解吸収分光法を用いて Chl 誘導体の溶液状態および薄膜状態の光励起ダイナミクスを調査し、励起種（三重項、カチオンおよびアニオンラジカル種）とキャリア種（電子および正孔）を同定しました。
- ・ 2種類の Chl 誘導体を用いて天然光合成の Z-スキームを模倣した有機太陽電池の動作機構を解明しました。
- ・ Chl 誘導体薄膜に酸化還元媒体であるヒドロキノンを用いることで、Chl 誘導体を用いた有機太陽電池の光電変換性能の向上を達成しました。

＜研究の背景と経緯＞

近年クロロフィル（Chl）誘導体を基盤材料としたペロブスカイト太陽電池、有機太陽電池、色素増感太陽電池の開発が進んでいます。これらの電池で使用されている原材料である葉緑素は、天然に豊富に存在し、素晴らしい光起電力性能を持っています。さらに Chl 誘導体の生分解性を考慮すると、環境への負荷の少ない将来の応用に向けた高いポテンシャルを持っています。実際に Chl 誘導体（高等植物の光化学系I複合体（PSI）のシミュレーターとして Chl-A（zinc methyl 3-devinyl-3-hydroxymethyl-pyropheophorbide-a）、光化学系II複合体（PSII）のシミュレーターとして Chl-D（methyl 13¹-deoxo-13¹-dicyanomethylene-pyropheophorbide-a）を利用し、天然光合成の Z-スキームを模倣して構築した太陽電池は、素晴らしい光エネルギー変換効率を示しています。このような天然光合成の明反応を模倣した太陽電池の駆動原理は、意外にもいまだに解明されておらず、推定の域を超えていませんでした。そこで、本研究では Chl 誘導体の溶液と薄膜状態に現れる光励起種について、サブナノ秒時間分解吸収分光を用いて詳細に調査し、Chl 誘導体を用いた有機太陽電池の動作機構の解明と光電変換効率の向上を達成しました。

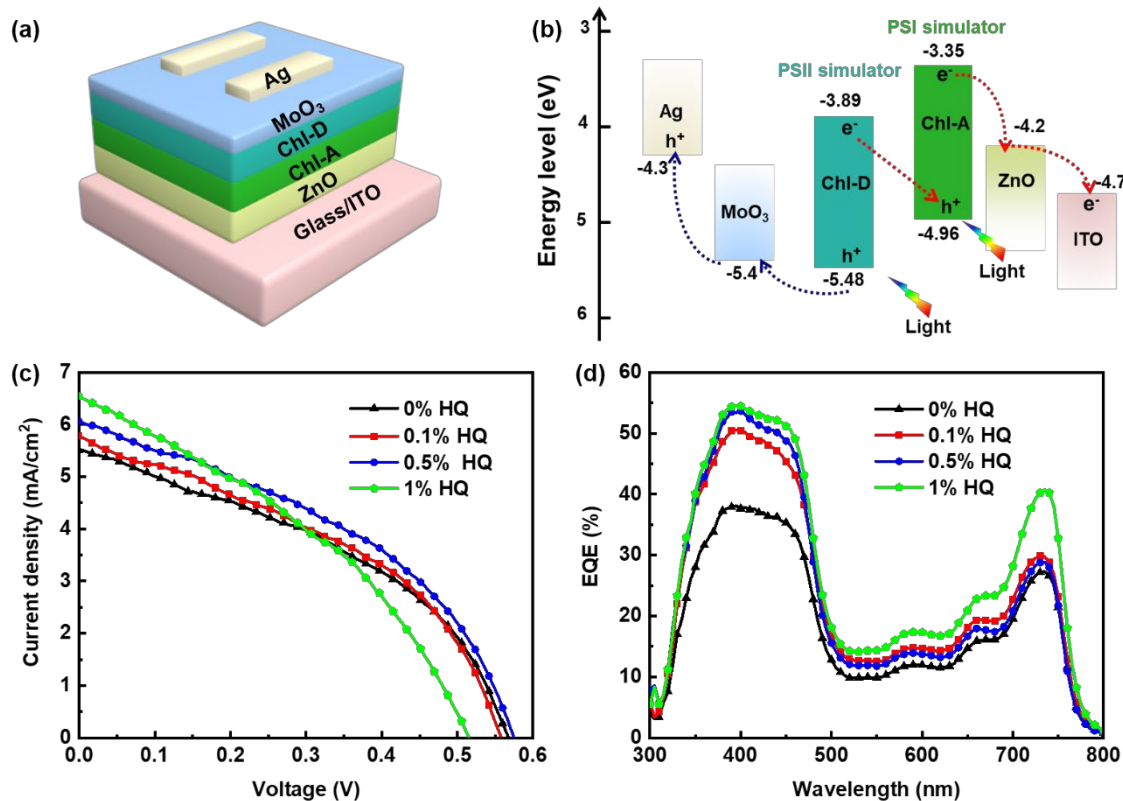
＜研究成果＞

Chl 誘導体の三重項励起種を、溶液状態の試料では不活性な窒素ガスを導入することによる励起種の寿命の伸長により、固体状態の試料では Chl 誘導体の三重項除去剤である β-カロテンの導入による励起種の不活化により同定しました。加えて、ラジカルカチオンの除去剤であり、アニオンラジカルの供与体であるヒドロキノン（HQ）を、溶液状態における Chl 誘導体のラジカル種を同定するために用いました。驚いたことに、薄膜サンプルにおいて HQ を導入すると、Chl 誘導体のキャリア寿命が長くなる事実を見出しました。このことは、Chl 誘導体薄膜に HQ を導入し、キャリア寿命をより長くすることによって、Chl 誘導体を基盤材料とした有機太陽電池の光電変換性能を向上できることを暗示しています。HQ を加えることによって長くなったキャリア寿命が、光電流の生成によるものであることを確かめるために、参考図 1 に示すような、酸素発生型光合成の Z-スキーム過程を模倣した有機太陽電池に HQ を導入したデバイスを作成しました。Chl-A 層に HQ を 0.5% 加えたデバイスが、1.55% という最も高い光電変換効率（PCE）に到達するという結果を得ました。この効率は、純粋な Chl-A をベースとしたデバイスの効率（1.29%）よりも 20% 高効率であることを示しています。

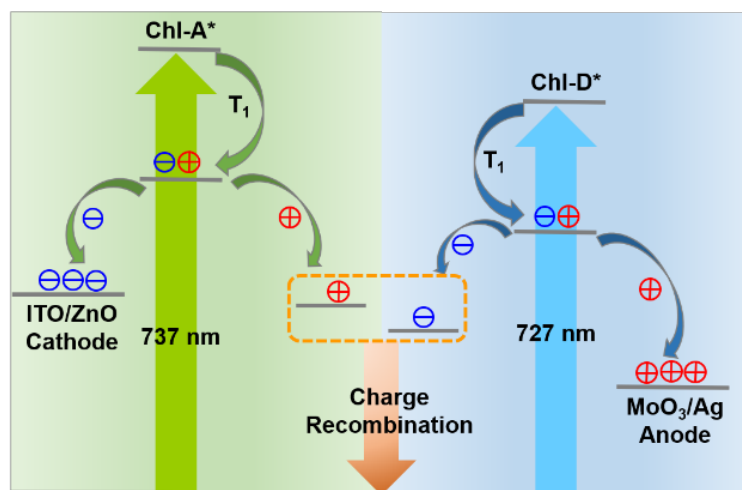
本研究成果を踏まえ、Chl 誘導体を用いた有機太陽電池の駆動原理は、参考図 2 のように説明することができます。光励起後に三重項 Chl-A と Chl-D から、電子と正孔のペア（励起子）が生成され、Chl-A 層と Chl-D 層の境界面において、Chl-A で生成された正孔は Chl-D で生成された電子と再結合します。これに対して、デバイスが機能している間、Chl-A から放出された電子は、ZnO 電子輸送体によって引き抜かれ、ITO カソードによって捕集されます。同時に、Chl-D で生成された正孔は MoO₃ 電子ブロッカーを通して Ag アノードに渡ります。このことは、天然の酸素発生型光合成の Z-スキームの過程と一致しており、これまで確かめられていなかった仮定（Chl-A と Chl-D の間には電荷の再結合がある）が正しいことを実証しています。つまり、本研究の結果は、Chl-D の電子は Chl-A の正孔と再結合するということを明瞭に示しています。したがって、 $\text{Chl-A}^+ + \text{Chl-D} \rightarrow \text{Chl-A} + \text{Chl-D}$ の反応が起こっていると結論することができました。

＜今後の期待＞

本研究は、Chl 誘導体を基盤材料とした有機太陽電池を設計するうえで、光励起されたキャリア種の基本的な特性を理解することの重要性を明らかにしました。これまで未解明であった有機太陽電池の動作機構を解明することで、性能向上の鍵となるプロセスを特定し、実際に性能向上に結び付けることを示したことで、今後の有機太陽電池開発の明確な設計指針を提示しています。



参考図 1. (a) デバイスの構成, (b) エネルギーの相関関係, (c) J - V 曲線, (d) Chl-A 層に HQ を異なる比率で加えられた有機太陽電池の外部量子効率 (EQE)。



参考図 2. 酸素発生型光合成を模倣した Z-スキーム過程をもつ, 有機太陽電池における Chl-A と Chl-D の励起ダイナミクス, 電荷移動そして, 再結合過程のモデル。

◎ 研究助成

本研究は、JSPS 科研費（新学術領域研究 革新的光-物質変換(I⁴LEC)、課題番号 17H06433、17H06437、17H06436)、JSPS 科研費（基盤研究 B、課題番号 16H04181)、中国自然科学研究助成（課題番号 11974129) の支援により行われました。

【発表論文】

タイトル : Hydroquinone redox mediator enhances the photovoltaic performances of chlorophyll-based bio-inspired solar cells

(和訳 : ヒドロキノン酸化還元媒体がクロロフィル誘導体を用いた生体模倣太陽電池の光電変換性能を向上する)

著者 : Shengnan Duan (吉林大学)、Chiasa Uragami (関西学院大学)、Kota Horiuchi (同)、Kazuki Hino (同)、Xiao-Feng Wang (吉林大学)、Shin-ichi Sasaki (長浜バイオ大学)、Hitoshi Tamiaki (立命館大学)、Hideki Hashimoto (関西学院大学)

雑誌名 : *Communications Chemistry* (DOI: s42004-021-00556-5)

<問い合わせ先>

■ 関西学院大学 生命環境学部 環境応用化学科

橋本 秀樹 教授

Email: hideki-hassy@kwansei.ac.jp

TEL: 079-565-9753

■ 関西学院広報室

Email: kg-koho@kwansei.ac.jp

TEL: 0798-54-6873 (報道対応専用)

■ 長浜バイオ大学 アドミッション・オフィス 広報担当

Email: kouhou@nagahama-i-bio.ac.jp

TEL: 0749-64-8100 (代)

■ 立命館大学広報課

Email: r-koho@st.ritsumei.ac.jp

TEL: 075-813-8300