

有機低分子材料の塗布で造る有機薄膜太陽電池

松尾 豊 (光電変換化学講座 (社会連携講座) 特任教授),
中村栄一 (化学専攻 教授)

今回、熱変換型の有機電子供与体と新たに開発したフラーレン誘導体「SIMEF」を用いて、低分子塗布型プロセスにより、電子供与体/電子受容体の相互貫入構造を構築することに成功した。エネルギー変換効率が5.2%に達するこの新しい有機薄膜太陽電池について紹介する。

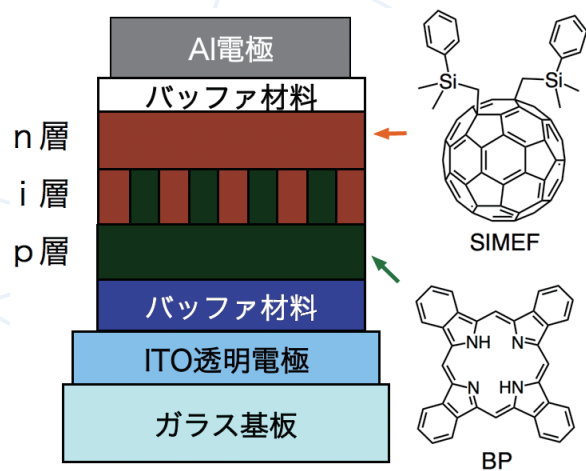
現在広く普及しているシリコン太陽電池は、太陽の光のエネルギーを直接電気エネルギーに変換するクリーンなエネルギー源として期待されている。しかしながら、高効率なシリコン太陽電池を製造するためには、高純度なシリコンが必要で、二酸化ケイ素(SiO₂)からシリコン(Si)を得るプロセスおよびシリコンを高純度化するのに多大なエネルギーを要している。その問題を解決するものとして、有機半導体分子を用いた有機太陽電池がある。しかし、有機太陽電池には、有機物を用いるがゆえの耐久性の問題がつきまとっていた。今回、耐久性が高いポルフィリン誘導体とフラーレン誘導体を用い、塗布型プロセスにより、電子供与体層(p層)、混合層(i層)、電子受容体層(n層)を積み重ねたp-i-n三層構造をもつ高効率有機薄膜太陽電池の開発に成功した。

電子供与体としてテトラベンゾポルフィリン(BP)を、電子受容体として新たに開発したSIMEFを用いた。これまでポルフィリンなどの低分子材料は蒸着法により成膜するというのが常識であったが、有機溶媒に可溶性なテトラベンゾポルフィリン前駆体(CP)を用いて塗布法を適用した。CPを加熱すると、有機溶媒に不溶性なBPが生成する。これを利用し、p-i-n三層構造をもつ有機薄膜太陽電池を作成した。中間のi層において、BP結晶は下から伸びるカラム状構造(剣山構造)を形成し、SIMEFがその谷間を埋める構造となることを走査型電子顕微鏡(SEM)で確認した。BP結晶のカラムの直径は約25nm、高さは約65nmであり、この構造は、効率的な電子と正孔の生成および電子と正孔の輸送にとってきわめて都合が良いと考えられる。このようにして作製した有機薄膜太陽電池は、最高5.2%のエネルギー変換効率を示した。これは、入射した光エネルギーの5.2%が電気エネルギーに変換されたことに相当する。

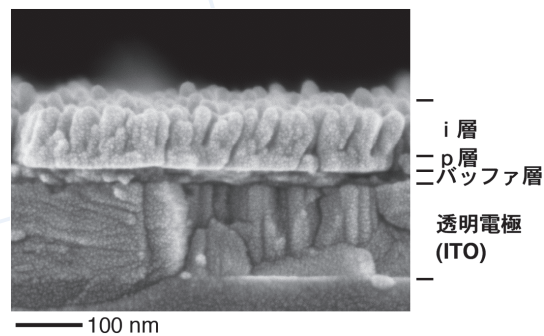
新しい分子を創りたい、その性質はどうなっているのだろう、という純粹理学的興味から始まった研究が、10年の歳月を経て、世界に二つと無いユニークなナノサイズの構造をもつ太陽電池に育った。しかし、この太陽電池が世界のエネルギー問題

解決に寄与できるようになるには、さらに多様で深みのある基礎研究の蓄積が必要である。軽くて持ち運びの容易な有機太陽電池は、砂漠や森林など僻地に住む人に電気を供給する方法として大きな期待を集めている。理学部から育った新しい科学が、世界中の人々の生活の向上に寄与できる可能性が開けてきた。この目標は科学者だけで実現することはできない。理学部の研究が世に出るには、社会との密接な連携が必要な時代である。本研究は、科学技術振興機構ERATO中村活性炭素クラスタープロジェクトにおいて実施され、Y. Matsuo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16048 (2009)に掲載された。本研究は剣山構造をもつ太陽電池デバイスの構築に多大な寄与をしたERATOグループリーダーの佐藤佳晴博士との共同研究によるものであり、深謝する。

(2009年10月22日プレスリリース)



■ デバイス構造と用いた電子受容体(n層)および電子供与体(p層)



■ i層におけるBPの生け花剣山構造のSEM写真

赤外吸収スペクトルによる強誘電体氷の識別

鍵 裕之 (地殻化学実験施設 准教授),
荒川 雅 (化学専攻 博士課程 2年)

宇宙には 1 mm あたり 1 万ボルト近い電位差をもつ強誘電体の氷が存在する可能性が指摘されている。もしもそのような氷が宇宙に存在すれば、強いクーロン力によって氷が引き合うため、万有引力を基本とする惑星形成論を見直さなければならぬかもしれない。今回紹介するわれわれの研究で、強誘電体氷を通常の氷と識別するうえで、赤外吸収スペクトルが有力な手段となることが明らかになった。本成果は、天体望遠鏡や探査機による赤外線観測によって、宇宙空間における強誘電体氷の存在を証明する道を切り拓く可能性がある。

ご存じのように氷は 2 個の水素原子と 1 個の酸素原子からなる水分子で構成されている。図 (a) はわれわれの身の回りにある通常の氷の構造である。赤色と灰色の丸は、それぞれ酸素原子と水素原子を示す。酸素原子間に位置する二つの水素原子はそれぞれの位置に 1/2 の確率で存在する。このような状態を水素原子の無秩序配置とよぶ。いっぽう、氷 XI とよばれる強誘電体の氷は、図 (b) に示すような構造をしており、通常の氷と対照的に、水素原子は 2 個の酸素原子の間の 1 カ所のみ存在する。このような状態を水素の秩序配置とよぶ。酸素原子と水素原子の電気陰性度の違いにより、水素原子はプラスの電荷を帯びているため、結晶全体が電氣的にプラスとマイナスに偏る (= 分極する) ため、氷 XI は強誘電体となる。

氷 XI は、天王星、海王星、冥王星などに相当する低温条件下 (約 -200°C) で生成することが、実験室で生成した氷 XI の中性子回折実験によって明らかになっており、宇宙空間に強誘電体の氷が存在するという仮説が提唱されている。しかし、

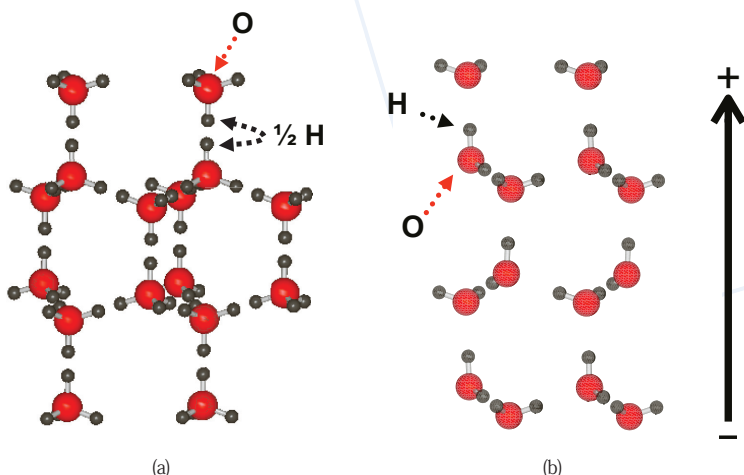
宇宙空間に漂う氷を中性子回折によって構造解析することは全くもって不可能である。

宇宙に存在する物質を調べるには、天体望遠鏡や宇宙船探査機による赤外線観測が有力な研究手段として用いられている。われわれは、これらの観測手法に対して標準データを与えることを目標に研究を進め、実験室で氷 XI の赤外吸収スペクトルを測定することに初めて成功した。今回の実験では、ダイヤモンドの基板の間に厚さ 2 μm 程度の薄い氷を作製し、赤外光の透過スペクトルを測定した。その結果、氷 XI の生成とともに、水分子の秤動に由来する赤外線吸収のエネルギー幅が、著しく減少することが見いだされた。今回得られた結果を応用すれば、宇宙探査で得られる赤外線吸収のエネルギー幅を注意深く観察することによって、宇宙空間における強誘電体氷の存在が将来証明されるかもしれない。

宇宙空間だけでなく、地球・惑星内部で水、水素がどのような形で存在しているかという問題は、地球惑星科学における第一級の研究課題となっている。われわれは、東海村で稼働を開始した J-PARC に地球や惑星内部の水素の存在状態を調べることを目的として、高圧中性子ビームライン PLANET を建設中である。今後は惑星内部の低温・高圧状態における氷の構造解明を進めていきたい。

本研究は、原子力研究開発機構量子ビーム応用部門の深澤裕 裕 研究員との共同研究として、Arakawa *et al. Astrophysical Journal Supplement Series*, **184**, 361-365, 2009. に掲載された。

(2009 年 10 月 21 日プレスリリース)



通常の氷 (a) と強誘電体氷 (b) の構造。赤色と灰色の丸は、それぞれ酸素原子と水素原子を示す。強誘電体氷では矢印で示すように結晶全体が電氣的な偏りをもっている。

イネの花の形態進化の鍵となる遺伝子を発見

平野 博之 (生物科学専攻 教授)

私たちはイネの発生遺伝学的な研究を通して、花の形態進化に関する重要な遺伝子、*LONG STERILE LEMMA (G1)* を発見した。この *G1* 遺伝子はイネ属に固有の護穎^{ごえい}という器官の形態を制御する遺伝子として、イネの進化の過程で重要な役割を果たしてきたと考えられる。

イネの花は、花びらがなく目立たない地味な花で、雄しべや雌しべは外穎^{がいえい}と内穎^{ないえい}といわれる器官によって囲まれている。この外穎・内穎の外側には、護穎^{ごえい} (不稔外穎) といわれる小さな器官がある(図1)。護穎は、他のイネ科の植物(コムギやトウモロコシなど)の花にはなく、これまで、全く



図1：イネの花の外観。野生型(左)と*g1*変異体(右)。

謎の器官であった。私たちは、護穎が大きくなってしまふ *g1* 変異体に着目して研究を進め、護穎の発生・形態形成を制御する遺伝子を明らかにするとともに、イネの花の形態進化について新たな知見を得た。

私たちは、まず形態を詳細に解析し、*g1* 変異体では護穎の形態的特徴がすべて外穎の特徴に置きかわってしまうこと、すなわち、ホメオティックな変異^{注1)}が起きていることを見出した。*G1* 遺伝子を単離した結果、高度に保存された領域 (ALOG ドメインと命名) をもつ機能未知のタンパク質をコードしていることが明らかとなった。さらに、*G1* タンパク質は核に局在し、mRNA への転写を活性化する機能をもつことも示された。*G1* 遺伝子は護穎で強く発現しており、その機能が失われると護穎は外穎へと変化する。したがって、*G1* 遺伝子は、護穎において外穎の形態的特徴が現れないように、その発生を制御している遺伝子だと考えられる。

G1 遺伝子がなければ、護穎は外穎と同じ形態的特徴をもっているため、護穎の本来の姿は外穎なのではないかと考えることもできる。ここで、私たちの研究成果は、70年以上前に提案された、興味深いイネの花の進化仮説と結びつく。この仮説は、「イネはもともと3つの花が1つのセットであったもの

(祖先型)が、両脇の2つの花が退化して外穎だけが残る(中間型)、さらに、その外穎の形態的特徴が変化することにより護穎という器官ができた(現生型)」というものである。この仮説に基づけば、*g1* 変異体は現生型から中間型への先祖返りに相当する。したがって、*G1* 遺伝子の機能は、イネの進化の過程で獲得され、イネの花が中間型から現生型へと進化する際に、護穎という器官の形態進化に重要な役割を果たしてきたと考えられる。

これまで、花の形づくりの研究は雌しべや雄しべなど、被子植物一般に共通する花器官に着目して発展し、花の発生機構を説明する単純で明快なABCモデルへと結実している。しかし、被子植物の花はひじょうに多様であり、植物によりいろいろな形態的特徴をもっている。そのような多様性に結びつく、特定の植物に特有な花器官や構造の研究は、まだ、ほとんど手つかずと言っても過言ではない。今回の私たちの研究は、この分野における第一歩であると考えている。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金(特定領域研究「植物メリステム」や基盤研究B)などの研究助成を受けて行われ、Yoshida *et al.*, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 106:20103-20108, 2009 に掲載された。

(2009年11月10日プレスリリース)

注1) ホメオティック変異：生物を構成するある器官が他の器官に置きかわること。

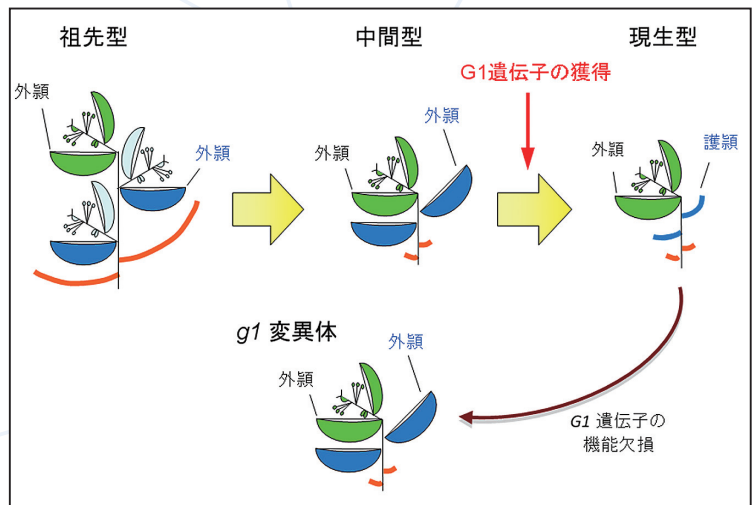


図2：イネの花の進化のモデル