

室温程度の環境熱を活用した新機構有機熱電デバイスの開発に成功

～有機エレクトロニクスが切り拓くクリーンエネルギー発電～

ポイント

- ① 現在、再生可能なエネルギー源や未利用のエネルギー源の有効利用が世界中で広く求められているが、廃熱を利用した熱電変換デバイスの利用は限定的
- ② 室温程度の熱（フォノン）を用いて電荷・電子移動に変換することに成功
- ③ 温度勾配のない室温で小規模な熱エネルギーを取り出す新しい発電メカニズムを提供

概要

九州大学、九州先端科学技術研究所（以下、ISIT）、フランス国立科学研究センター（CNRS）、（株）GCE インスティテュート（以下、GCEI）の研究グループは、有機電荷移動（CT：charge transfer）錯体（※1）を活用した新しい発電機構に基づく有機熱電デバイスの開発に成功しました。

従来の熱電素子は、ゼーベック効果（※2）を利用した発電機構に基づいていますが、今回、九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター（OPERA）・安達千波矢教授らが開発したデバイスは、有機 pn 接合（※3）のアーキテクチャーを基礎に、有機電荷移動（CT）界面における電荷分離（CT 励起子解離）を熱（フォノン）で実現し、さらに、隣接する電荷輸送層間の電荷拡散・移動を実現することで、電子とホールをそれぞれ対極に取り出すことに成功しました。本デバイスは、タンデム型 OLED（有機 EL）（※4）構造における電荷発生機構、熱活性化遅延蛍光（TADF）材料（※5）における励起子の熱励起機構、有機太陽電池における電荷分離機構を融合した技術です。

現在、再生可能なエネルギー源や未利用のエネルギー源の有効利用が世界中で広く求められています。廃熱を利用した熱電変換デバイスは一部実用化されているものの、毒性の高い材料を使用すること、使用する貴金属が高価であること、温度勾配を形成するための設置スペースが限られているなどの問題があり、その利用は限定的です。本研究では、日常生活環境において室温で存在する数 10 meV（ミリ電子ボルト）程度の微小熱エネルギーに着目し、有機 CT 界面の電荷分離機能、有機薄膜中の電荷拡散、およびフェルミ準位（※6）の整列によって駆動される有機ヘテロ界面でのキャリア移動現象を利用した、新しい動作メカニズムを開発しました。

本研究成果は、2024 年 9 月 19 日（木）午前 10 時（中央ヨーロッパ時間）に科学雑誌「Nature Communications」誌にて公開されます。



本研究の開発に従事した研究者：（上段左から）中野谷一（九大准教授）、藤原隆（GCEI）、八尋正幸（ISIT）、安達千波矢（九大教授）、Fabrice Mathevet（CNRS）、（中段）亀山真奈（九大院生）、下段左から、近藤駿（当時：九大院生、現在：住友化学）、今岡健太郎（当時：九大院生、現在：University of Göttingen 博士課程）

研究者からひとこと：

安達千波矢教授：「九大 OPERA では、これまで、OLED の科学技術を中心に、新しい機能分子の開発、異種界面やバルクにおける電荷移動・輸送現象、薄膜中における特異な分子配向現象の解明、さらに、最近では画期的な次世代発光分子である TADF 分子の開発を進めてきました。本研究では、これまでの研究開発を統合することで、新たな CT 機能を活用した有機熱電機能の開発に成功しました。熱エネルギーは数 10 meV の小さなエネルギーですが、このような微小エネルギーを電気に変換できたことは、今後、温暖化が進む地球にとって、新たなエネルギー変換のツールを提供したと考えています。今後、安定性を含めたデバイス性能の向上を図り、実用化への道筋をつけていきます。

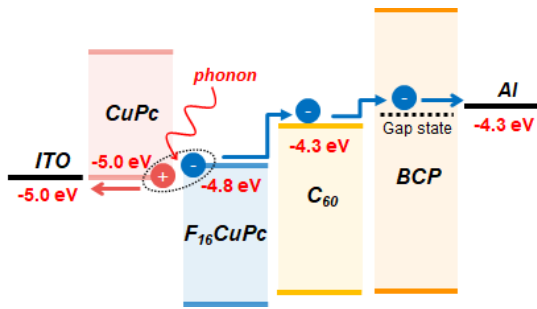
【研究の背景と経緯】

有機エレクトロニクスはこれまで、OLED、有機太陽電池（OSC）、有機トランジスタ（OFET）を始め、最近では長寿命有機蓄光（LPL）など幅広い機能デバイスの開発が進められてきました。これらのデバイスにおいて、界面における電荷注入、輸送、励起子解離、電荷再結合による励起子生成、有機薄膜における配向分極特性など、各々のデバイスにおいて、それぞれの機能発現には、分子内・分子間におけるドナーとアクセプター間の電荷移動（CT）現象が大きな役割を果たしていることが、明らかにされてきました。本デバイスは、有機 CT 界面において生成される CT 励起子において、ドナーの HOMO（Highest Occupied Molecular Orbital：最高被占軌道）（※7）準位とアクセプターの LUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital：最低空軌道）（※8）準位を隣接させることで、有機デバイスにおける新たな可能性を切り拓いたものです。

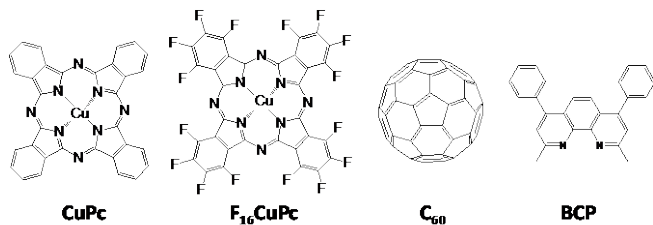
【研究の内容と成果】

現在、再生可能なエネルギー源や未利用のエネルギー源の有効利用が世界中で広く求められています。廃熱を利用した熱電変換デバイスは実用化されているものの、毒性の高い材料を使用すること、使用する貴金属が高価であること、温度勾配を形成するための設置スペースが限られていることなどの問題があり、その利用は限定的です。本研究では、日常生活環境において室温で存在する数 10 meV 程度の微小熱エネルギーに着目し、有機 CT 界面の電荷分離機能、有機薄膜中の電荷拡散、およびフェルミ準位の整列によって駆動される有機ヘテロ界面でのキャリア注入現象を利用した、新しい有機熱電発電のアーキテクチャーを開発し、新しい動作メカニズムを実証しました（図 1）。

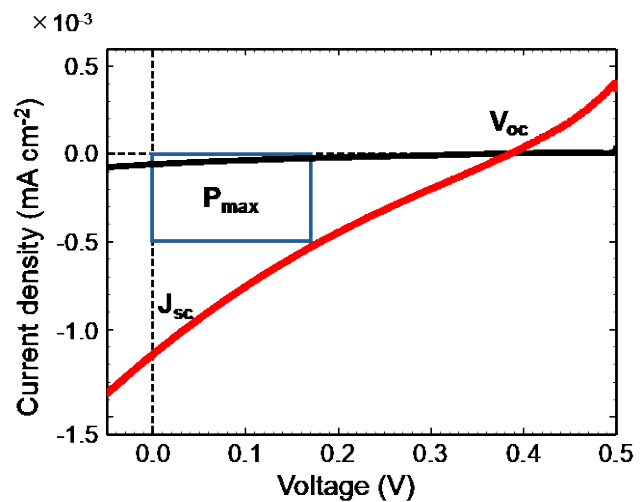
有機 CT 形成材料として、図 2 に示した銅（II）フタロシアニン（CuPc）と銅（II）1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-ヘキサデカフルオロ-29H,31H-フタロシアニン（F₁₆CuPc）を各々ドナーおよびアクセプターとして用いました。さらに、電子輸送層としてフラーレン（C₆₀）と 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（BCP）を挿入した積層構造を構築することで、熱電特性が大幅に向上しました。最適化した CuPc（180 nm）/F₁₆CuPc（320 nm）/C₆₀（20 nm）/BCP（20 nm）素子では、開放電圧 V_{OC}=384 mV、短絡電流密度 J_{SC}=1.1 μ/cm²、最大出力 P_{max}=94 nW/cm² が得られました（図 3）。熱電特性の温度特性から、活性化エネルギー値は約 20~60 meV であり、室温程度の低レベルの熱エネルギーが発電メカニズムに寄与していることを確認しました。さらに、ケルビンプローブを用いた表面電位解析から、CuPc/F₁₆CuPc 界面で電荷が発生し、隣接する層間のフェルミ準位の整列を利用して電子と正孔がそれぞれ対向電極に拡散・移動していることを確認しました。このように、本提案の有機熱電変換素子は、温度勾配のない室温で小規模な熱エネルギーを取り出す新しい発電メカニズムを提供します。



(図1) 新型有機熱電デバイスの動作機構 (エネルギー準位と電荷の移動の様子)。



(図2) 有機熱電デバイスを構成する有機機能分子。

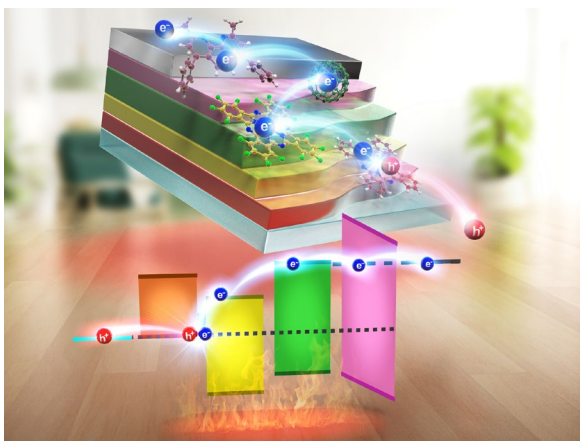


(図3) 有機熱電デバイスの J-V 特性。赤線が CuPc(180 nm)/F₁₆CuPc(320 nm)/C₆₀(20 nm)/BCP(20 nm)の素子特性。
V_{OC}: 開放端電圧、J_{SC}: 短絡電流、P_{max}: 最大電力。

【今後の展開】

発電機構の解明を基礎に、各層の材料パラメーターの最適化、新分子の開発、デバイス構造の最適化などによって総合的に熱電性能の向上を図っていきます。また、有機材料ならではの特徴を生かした溶液塗布法などによる安価な大面積化の検討も進めていきます。

【有機熱電デバイスのイメージ図】



(図4) 従来エネルギー源として捉えられなかった居住環境にあふれる室温程度の熱を利用可能な電気エネルギーへ変換可能な有機熱電デバイス温度差が不要、つまり冷却部を必要としないので、コンパクトな装置になり、温度差を得にくい低温廃熱も活用できる道を拓く。

【用語解説】

(※1) 有機電荷移動 (CT: charge transfer) 錯体
分子間の電荷移動によって結合力を生じた分子化合物をいう。電子供与体 (ドナー) から、電子受容体 (アクセプター) への電子移動が起こり、分子が静電的に引きつけられて形成した錯体。

(※2) ゼーベック効果

異なる金属または半導体の両端に温度差を与えるとその両端間に電位差 (起電力) が生じる効果。

(※3) pn 接合

p 型半導体と n 型半導体を接合することで、界面において両層のフェルミ準位が一致するまで電子移動が生じ、これにより電荷分離の駆動力が形成される。

(※4) タンデム型 OLED (有機 EL) 構造

複数の発光層を電荷発生層 (CGL: charge generation layer) を介して積層した OLED。2 層構造が一般的。駆動電圧は増加するものの、同一電流密度で発生できる光子を倍にできるので高輝度を得やすい。また、青色と黄色の発光層をタンデム化することで白色光を得ることができる。

(※5) 熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料

励起状態の一重項状態および三重項状態のエネルギー差が室温のエネルギー程度よりも小さく、効率的な項間交差を示す発光分子。電気励起により生成する三重項励起子を一重項励起子に変換し、100%の励起子利用効率を実現する。

(※6) フェルミ準位

種々のエネルギーを持つ物質内の電子が、ある温度で占有確率が 0.5 になるエネルギー準位。

(※7) HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: 最高被占軌道)

電子に占有されている分子軌道のうちエネルギーの最も高い軌道。

(※8) LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低空軌道)

電子に占有されていない分子軌道のうちエネルギーの最も低い軌道。

【謝辞】

本研究の成果は、科学技術振興機構 (JST) CREST (研究代表者: 京都大学 畠山琢次教授、含 BN ナノカーボン分子の自在合成と配向制御 (JPMJCR22B3))、日本学術振興会 国際先導研究 (23K20039) の支援および (株) GCEI (<https://gce-institute.com/>) との共同研究により得られたものです。

【論文情報】

タイトル: Organic Thermoelectric Device Utilizing Charge Transfer Interface as the Charge Generation by Harvesting Thermal Energy

著者名: Shun Kondo, Mana Kameyama, Kentaro Imaoka, Yoko Shimoi, Fabrice Mathevet, Takashi Fujihara, Hiroshi Goto, Hajime Nakanotani, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi

掲載誌: Nature Communications

DOI: 10.1038/s41467-024-52047-5

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 大学院工学研究院 教授 /

最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA) センター長

安達千波矢 (アダチ チハヤ)

TEL: 092-802-6920 FAX: 092-802-6921

Mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

九州先端科学技術研究所 (ISIT) マテリアルズ・オープン・ラボ (MOL)

有機光デバイスグループ グループ長 八尋正幸 (ヤヒロ マサユキ)

TEL: 092-807-4511

Mail: yahiro@isit.or.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL: 092-802-2130 FAX: 092-802-2139

Mail: koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432

Mail: jstkoho@jst.go.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤裕輔（アンドウ ユウスケ）

TEL：03-3512-3531 FAX：03-3222-2066

Mail：crest@jst.go.jp

 **VISION 2030**
総合知で社会変革を牽引する大学へ