

電磁波分光を基盤としたエネルギー変換材料の研究



研究室紹介

佐伯 昭紀*

Study on energy conversion materials based on
electromagnetic wave spectroscopy

Key Words : Organic solar cell, Perovskite solar cell, Microwave conductivity,
Materials informatics

1. はじめに

持続可能で安全・安心な社会の実現に向け、エネルギー変換に関わる新たな材料とデバイスの開発が世界中で行われている。この中で「化学」は、原子や分子を精密に制御することで材料の機能を最大限に発揮させ、さらに光・電気・熱エネルギーの相互変換を司る最重要学問である。我々の研究室（阪大院工・応用化学専攻・物性化学領域）では、光・電気・誘電性といったさまざまな物性の背後にある物理化学を基盤とし、エネルギー変換機構の解明、新規機能材料の開発、新たな評価装置・解析手法の開発を行っている（図1）。特に、マイクロ波と呼ばれる電磁波を使った時間分解測定を駆使して、次世代太陽電池の開発を目指している。太陽電池は光を電気に変換する素子であるが、その光電変換効率は階層構造からなる材料と積層素子の複合的な結果として得られるため、素子特性だけではメカニズムの詳細は分からない。そこで複雑系の中から、ある「切り口」に注目することで、素子の性能支配因子や基礎物性の解明が可能となり、高効率素子実現への設計指針を得ることができる。本稿では、当研究室で行っている装置開発から太陽電池の基礎物性評価、人工知能を用いた材料設計、さらには機能材料の開発について紹介する。



図1. 当研究室での研究概略

2. 有機太陽電池

既存の無機半導体ベースの太陽電池に代え、低コスト・軽量性に優れた有機太陽電池や有機無機ペロブスカイト太陽電池の実用化が期待されている。我々は、時間分解マイクロ波伝導度（time-resolved microwave conductivity: TRMC）と呼ばれる評価法を用いて、これら次世代太陽電池材料の光電気変換機能評価や新規 π 共役高分子の設計・合成を行っている。マイクロ波はギガヘルツの周波数に対応する電磁波の呼称であり、レーザーパルス光を試料に照射した後のマイクロ波強度の時間変化から過渡伝導度を測定することができる。この装置の開発と有機太陽電池の材料・プロセスクリーニングでの有効性については、過去の記事（2014年66巻2号、研究ノート）に記載しているのでご覧いただきたい¹⁾。

近年は、非対称な構造を有する電子受容体とその共重合体を設計・合成し、光電気特性や素子評価を行っている（図2）²⁾。 π 共役高分子は化学構造や分子量・コンフォメーションの多様性に加え、立体規則性と位置規則性が存在する。例えば代表的な π 共役高分子であるポリ（3-ヘキシルチオフェン）：P3HTは、側鎖ヘキシル基の位置規則性に応じて規則性と不規則性の構造があり、前者の方が圧倒的に高い太陽電池性能と電荷キャリア移動度を示す。有



* Akinori SAEKI

1977年1月生まれ
大阪大学大学院 工学研究科 物質化学
専攻博士後期課程 中退（2003年）
現在、大阪大学大学院 工学研究科 応
用化学専攻 教授 博士（工学）
太陽電池、物理化学
TEL：06-6879-4587
FAX：06-6879-4588
E-mail：saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

図2. 非対称 π 共役電子受容性基

有機太陽電池のバルクヘテロ接合は、p型とn型半導体の結晶相とアモルファス層、および多様な混合層の階層構造から構成され、これらの相の形成には半導体同士の相溶性に加え、半導体単独の結晶性と溶解性が重要な因子である。これらは、非対称構造を起源とする位置規則性を制御することで大きく変化させることができるが、統一的な因果関係は明らかではない。このような複雑系をひも解くには、TRMC法や各種分光法を駆使するだけでなく、系統的な材料合成も必要である。機能材料を合成する時、「作りたい構造」を先に考えて後から機能を検討するアプローチと、機能を発現・検討するために「作る必要のある構造」を設計するアプローチがあると考えられる。筆者は物性評価を基盤としているため、後者の考え方に寄ることが多い。有機エレクトロニクスに限ってもその化学構造は多種多様であり、独自性を出すには構造の奇抜さだけでなく、構造—機能相関に基づいたユニークな切り口での設計指針が必要と考えている。

3. 人工知能による有機太陽電池材料設計

近年の人工知能 (AI) の発展は、画像・映像認識によるセキュリティの向上、効率的な社会システムの構築など、多くの分野に新たな革命を引き起こしている。材料科学の分野でも、実際の材料合成を省略することはもちろん、高コストの精密計算も部分的に省略した超効率的な材料探索の手法に期待が集まっている。数値データを扱う情報データ科学と従来の材料科学が融合した分野は「マテリアルズ・インフォマティクス (MI)」と呼ばれ、熱電変換材料や2次電池の新規材料開発で成功を収めている。しかし、高分子太陽電池では前述のように化学構造や膜構造など数多くの要因が素子性能に複雑に影響するため、これまでMIは有効に利用されてこなかった。

そこで我々は、研究者の勘・経験に依存せず、高分子太陽電池材料の選別に特化した機械学習モジュ

ールの開発を目指した³⁾。まずは、これまでに学術論文で報告されている高分子フラレン太陽電池の混合膜材料の化学構造とその素子性能に関わる物性値 (分子量、電子準位など) を集め、最終的に1200個の高分子の化学構造と物性値のデータセットを収集した。機械学習では大量かつ精度の高い数値データが必要不可欠であり、このデータ収集は大変ではあるものの避けては通れない作業である。次に、これらのデータセットを基に、ランダムフォレストを用いた分類器の構築に取り組んだ。その結果、従来の計算化学では不可能であった、溶解性を付与するアルキル鎖の選別も可能になり、高分子太陽電池開発において新たな手法を確立した (図3)。今後は、n型非フラレン太陽電池や多成分太陽電池にもMIの手法を適用し、前述の高速実験スクリーニング (TRMC) 法を融合することで、高効率高分子太陽電池の開発を加速度的に進めていきたい。



図3. 機械学習による高分子設計の例

4. 新たな電気物性評価法の開発

TRMC法は交流波である電磁波をプローブとするため、レオロジーや光学屈折率と同じく実部と虚部からなる複素伝導度が得られる。有機太陽電池材料では、光照射で生成する電荷キャリアがマイクロ波を吸収するため、大きな正の伝導度実部 (誘電率虚部=誘電損失) と無視できる程度に小さい負の伝導度虚部が現れる。しかし、酸化チタンなどの一部の無機半導体では、実部の1/6程度の強度の伝導度虚部が観測された。さらに、この実虚部周波数分散を精密に評価する装置開発と独自モデルの解析によって、酸化チタンの浅いトラップに捕捉された電子のトラップ深さと濃度を定量することができた。詳細については、過去の記事 (2016年68巻1号、技術解説) に記載しているのでご参照いただきたい⁴⁾。

TRMCに使用しているマイクロ波立体回路と共振器は30cm四方に収まる程度にコンパクトであるため、他にも様々な改造が可能である。100~400

Kでの温度制御はもちろんのこと、最近では光学顕微鏡と組み合わせた時間・空間分解評価装置⁵⁾や、電子線加速器からの電子線パルスを励起源とする溶液中の高分子一本鎖の電荷キャリア移動度評価、さらには透明電極を含む太陽電池素子構造を共振器に挿入し、飛行時間過渡電流・TRMC同時測定による電荷キャリア移動度緩和過程の直接評価装置を独自に開発した(図4)⁶⁾。金属や透明電極はマイクロ波を吸収・反射するため、通常マイクロ波共振器に挿入すると共振が取れず測定は不可能である。しかし、高調波共振器を設計することでこの問題を解決し、マイクロ波分光の可能性を大きく進展することができた。他にも、ある種の有機無機ペロブスカイト材料において複素伝導度の極性が反転する異常誘電応答を見出し、波長の異なる2種類のレーザーをpump-push光として用いることで、捕捉電荷の励起を直接観測する手法も開発した⁷⁾。今後も、電磁波分光(主にGHz~THz)を基盤とし、新たな機能や物性を明らかにする装置と解析手法の開発を展開していく予定である。



図4. 新規マイクロ波分光装置

5. 機能材料の創成

太陽電池開発のような目的志向型研究では、その機能の変換効率といった数値として現れるため、高い性能を示す既存の分子設計やプロセスに引きずられる傾向がある。これは経験と推論に基づく人間の思考だけでなく、既存データを基にする通常の機械学習でも同様である。しかし、科学技術の歴史で突如として現れる不連続な革新は、既存の範疇にとらわれない発想やセレンディップな発見に基づくことが多い。また、機械学習では人間が用意した入力しか受け付けていないのに対し、人間の頭脳は自身の研究を行っているときだけでなく、研究者との交流や生活すべてがインプットであり、情報の多様性は人工知能と比べるまでもない。そのような観点から、筆者はエネルギー変換材料だけに縛られずに自由な

発想を基に新たな機能材料を創成したいと考えている。例えば、太陽電池で用いる有機無機ペロブスカイトをメチルアンモニウム蒸気に曝すと共結晶を形成し、しばらくすると元に戻る現象を研究室のある学生が偶然目にし、それを発展させて常温で青色発光溶液、高温で緑色発光分散液に可逆的に変化する機能材料を実現した(図5)⁸⁾。イオンと低分子からなる物質がいわゆる下部臨界溶解温度現象を示すことは熱力学的にも興味深く、単結晶構造解析や各種分光によってその発現機構を明らかにした。この研究は太陽電池の本筋から外れているものの、0を1にする研究の例と考えており、メンバーのユニークな発想を最大限尊重しかつ成果が出るように研究室を運営していきたい。

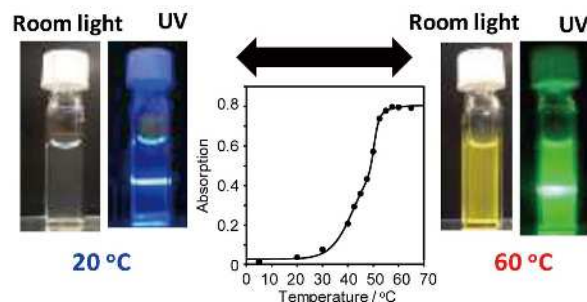


図5. ペロブスカイトから成る温度応答機能材料

6. おわりに

電磁波分光装置の開発と評価を基に、有機太陽電池の材料合成と材料・プロセスクリーニング法の確立、さらには機械学習を用いた材料設計を行っている。また、有機無機ペロブスカイト太陽電池や非鉛材料の探索、温度応答・波長変換(アップコンバージョン)・光触媒といった機能材料の研究も展開している。一連の研究では、多くの博士研究員・学生・技術補佐員諸君の貢献と共同研究先の先生方のご協力を頂いた。またこの間、JST さきがけ「太陽光と光電変換機能(2009~2012年度)」「マテリアルズインフォ(2015~2018年度)」、JST テニユアトラック普及定着事業、JST-ALCA、大阪大学大学院工学研究科・高度人材育成センター、ならびに科学研究費補助金から支援を頂き、ここに厚く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 佐伯昭紀, *生産と技術*, **66**, 92 (2014).
- 2) K. Aoshima, M. Ide, A. Saeki, *RSC Adv.*, **8**, 30201(2018).
- 3) S. Nagasawa, E. Al-Naamani, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 2639 (2018).
- 4) 佐伯昭紀, *生産と技術*, **68**, 20 (2016).
- 5) F. Caraballo, M. Kumano, A. Saeki, *ACS Omega*, **2**, 8020 (2017).
- 6) Y. Shimata, A. Saeki, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 18351(2017).
- 7) K. Yamada, R. Nishikubo, H. Oga, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Kanno, Y. Imamura, M. Hada, A. Saeki, *ACS Photonics*, **5**, 3189 (2018).
- 8) R. Nishikubo, N. Tohnai, I. Hisaki, A. Saeki, *Adv. Mater.*, **29**, 1700047 (2017).

