

大学院教育支援機構（DoGS）海外渡航助成金 報告書

Outcome report

計画名 Plan	ペロブスカイト太陽電池への応用に向けたホスホール誘導体の開発
氏名 Name	坂本 知優
研究科・専攻・学年 Graduate school/Division/Year level	理学研究科・化学専攻・博士後期課程 1年
渡航国 Country	カナダ（オンタリオ州、トロント）
渡航日程 Travel schedule	2025年7月9日 ～ 2025年10月3日

- ページ数に制限はありません。No limits on the number of pages
- 写真や図なども組み込んでいただいて結構です。You can include pictures or illustrations.
- 各項目について具体的に記述してください。Please fill in each item specifically.
- 日本語または英語で記載ください。Please use Japanese or English.

渡航計画の概要 Outline of the travel plan

報告者は、博士後期課程において、 ABX_3 （A：一価カチオン、B：二価金属イオン、X：ハライド）型のペロブスカイト半導体を光吸収層に用いたペロブスカイト太陽電池（**図 1a**）の高性能化に関する研究に取り組んでいる。本太陽電池では、ペロブスカイト層で生成した電荷（正孔および電子）を選択的に取り出すための電荷回収層が用いられる（**図 1b、左**）。近年、透明電極側の正孔回収層においては、従来のバルク材料に代えて、単分子で構成される正孔回収単分子膜を用いることで、層の高い光透過性に起因する光電変換効率の向上が数多く報告されている。一方で、電子回収層に関しては、酸化スズ（ SnO_2 ）などのバルク無機材料に匹敵あるいはそれを上回る太陽電池特性を示す単分子膜型電子回収材料の報告は極めて限られているのが現状である（**図 1b、右**）。そのため、世界中の研究者がどのような分子が単分子電子回収層として機能し得るのか分子設計指針を模索している段階にある。

そこで報告者は、優れた電子受容性を有することが知られているホスホール誘導体に着目し、これを電子回収層への応用に展開することを目的とした分子設計および物性評価研究を進めることが有効であると考えた。しかし、ホスホール誘導体の合成は多段階かつ高度な技術を要することから、所属研究室で独学により合成手法を習得するのは困難であると判断した。

このような背景のもと、報告者はホスホール誘導体の分子設計および合成に関して世界的に高い専門性を有する Thomas Baumgartner 教授の研究室において、電子受容性ホスホール誘導体の合成手法および設計指針を体系的に学ぶことを目的として本渡航を実施した。

渡航終了後には、報告者自身がペロブスカイト太陽電池の単分子電子回収材料として機能するホスホール誘導体を自ら設計・合成し、その物性を自らの手で評価できる研究能力を獲得することを到達目標とした。

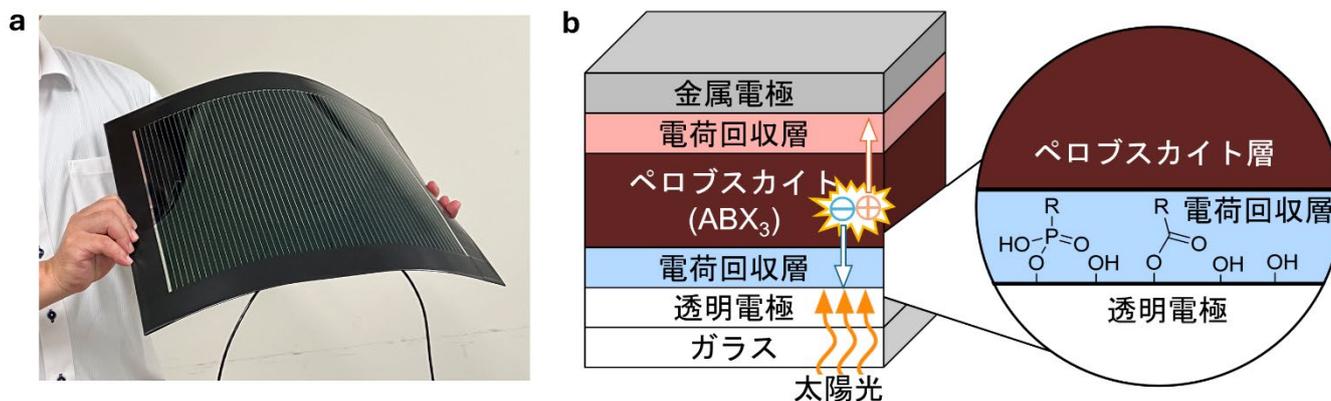


図 1. (a) ペロブスカイト太陽電池の写真、(b) 単分子電荷回収材料を用いたペロブスカイト太陽電池の構造

成果 Outcome

7月9日の夕方、カナダ・トロントに到着し、翌日の午前中には3か月間の滞在先である York Suites にて宿泊手続きを行った (図 2a)。その後すぐに York University 内の Baumgartner 研究室を訪問し、教授をはじめとする研究室メンバーと対面した (図 2b)。研究室では、学生の方々に案内していただきながら、合成実験室、共同機器室などの設備を一通り見学し、研究環境の整備状況や安全ルールの説明を受けた。学生の自立した研究姿勢が印象的であり、これから始まる研究生活への意欲が一層高まった。

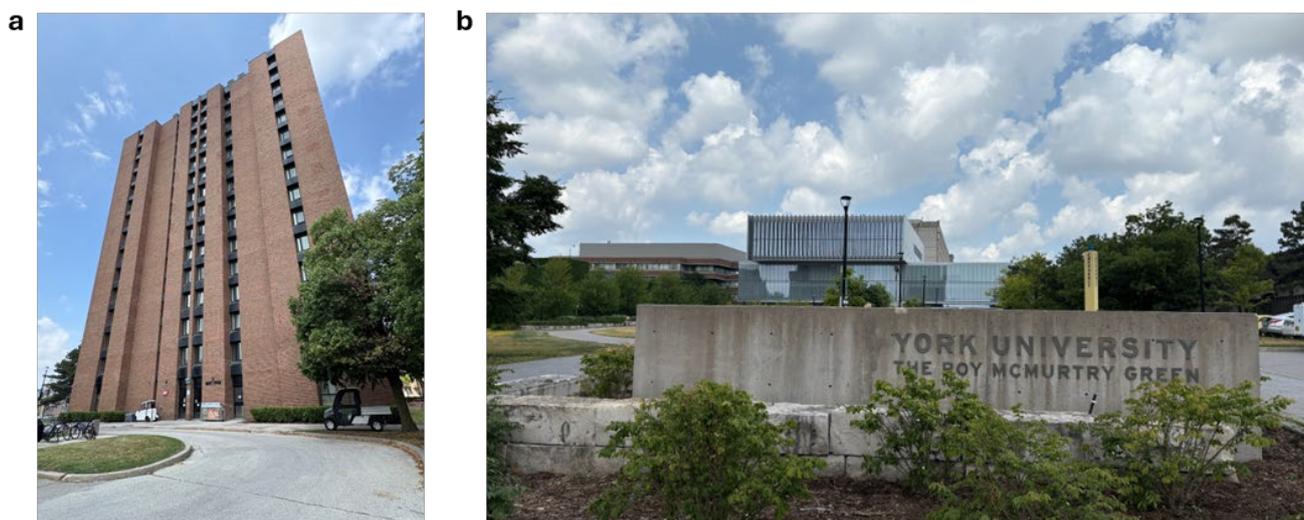


図 2. (a) 3か月間宿泊した York Suites の写真、(b) York University の写真

11日には、研究を開始するために必須となる安全講習を受講し、実験室の安全管理マニュアルや危険物の取り扱いに関する資料を熟読して理解を深めた。午後には、Baumgartner 教授と個別にミーティングを行い、滞在中に合成を目指す目的化合物について詳細な議論を重ねた。その結果、電子回収単分子膜材料への応用を志向した3種類の化合物と、ペロブスカイト膜上で電子回収層として用いることを想定した3種類の化合物、合計6種類の目的化合物を合成する方針が決定した。教授との議論を通して、分子設計の背後にある物性の認識や、着想に至るプロセスを学ぶことができ、研究への理解がより一層深まった。

翌週の7月15日には、共通機器である NMR (核磁気共鳴分光法) 装置の使用方法について、機器管理担当の Hunter 先生より直接指導を受けた。同日から、全ての目的化合物の出発原料となる基本骨格であるジチエノ-4-ケト-1,4-ジヒドロホスフィニン骨格 (図 3a) の合成練習に着手した。3-ブロモチオフェンのリチオ化を経由したギ酸メチルとの反応から始まり、複数段階の反応工程を経て、8月7日には最終生成物を茶色固体として総収率 16%で得ることに成功した (図 3b)。この合成過程では、Baumgartner 研究室の修士課程2年生の学生に丁寧に指導を受けながら、ブチルリチウムのような発火性試薬を用いた不活性雰囲気下での反応操作 (図 3c) や、反応後のワークアップ (後処理)・精製方法といった有機合成の基本手順を実践的に学んだ。また、ディーン・スターク装置 (Dean-Stark apparatus) を用いて可逆的な脱水縮合反応における副生成水を効率的に除去する手法など、実験装置の原理と活用法も理解することができた。これら一連の反応を通じて、孤立電子対を有する三価リン (P(III)) が非常に酸化されやすく不安定であること、また酸化されて五価リン (P(V)) のリン酸エステルあるいはホスホリル体となると著しく安定化し、電子受容性が高まることを、実際の合成体験を通じて実感を持って学ぶことができた。

その後、これまでに学んだ手順を自力で再現するため、8月11日から9月26日にかけて同一の合成ルートを自分の手で繰り返し実行し、各段階の条件検討や再現性の確認を行った。この期間中には、最終目的化合物群の合成に必要なマイクロ波加熱装置の操作法や、クロスカップリング反応のセットアップ方法についても指導を受けることができた。また、合成した化合物の物性評価に関して、紫外可視分光法 (UV-vis) 測定や電気化学測定を不活性雰囲気下で行う実験にも参加し、他の学生の操作を見学しながら実践的に学ぶことができた。特に、UV-vis 測定の際には、ホスホリル誘導体が発光する様子を実際に観察する機会を得て、その美しい輝きから化合物そのものの魅力を改めて感じるこ

きた (図 3d)。

さらに、毎週行われる Baumgartner 研究室と Caputo 研究室の合同研究会 (図 3e) にも参加した。この研究会は、各学生が自分の研究進捗を発表し、Baumgartner 教授や他の学生と化学的議論を交わす場であり、執筆途中の論文のストーリー構成や実験データの整理方法についても活発な意見交換が行われていた。他の学生が取り組むホスホール誘導体や関連化合物の研究を通して、報告者自身の研究対象との共通点や相違点を考察する機会が得られ、学術的な視野が大きく広がった。さらに、合成上の難点や工夫点に関する議論を通じて、有機リン化学の奥深さと可能性を再認識することができた。

このように、7月から9月にかけての研究活動は、単なる技術習得にとどまらず、国際的な研究環境で自立して考え、行動する力を育む貴重な経験となった。

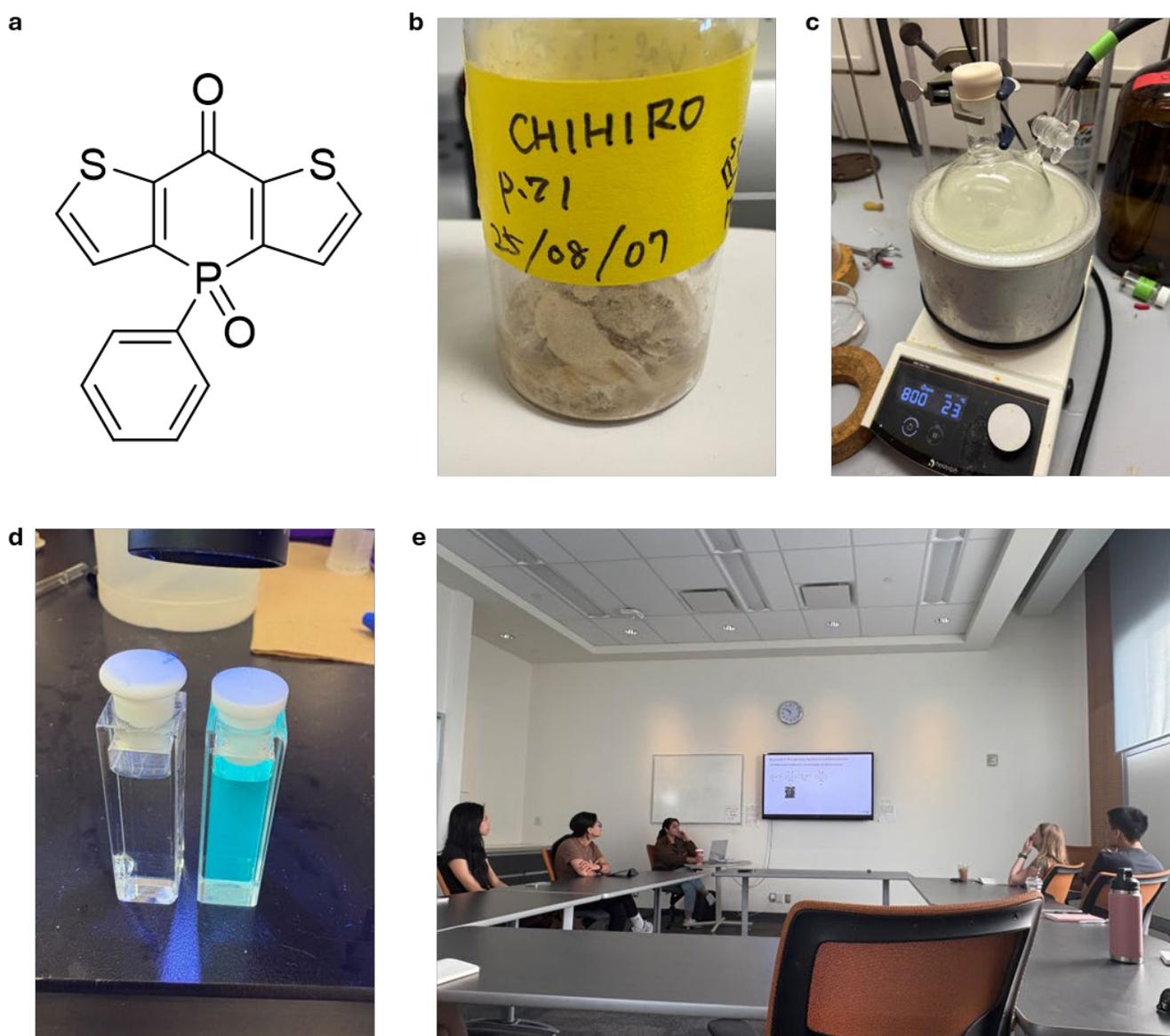


図 3. (a) ジチエノ-4-ケト-1,4-ジヒドロホスフィン骨格、(b) 合成で得られた茶色固体、(c) 不活性雰囲気下での反応、(d) 紫外光照射 (@300-365 nm)により青色に光るホスホール誘導体、(e) Baumgartner 研究室での研究会の様子

本渡航で、Baumgartner 教授の研究室に 3 か月間所属させていただいた間、研究活動だけでなく、さまざまなイベントにも参加する貴重な機会を得た。たとえば、博士後期課程 3 年生の学生の博士公聴会や学位取得のお祝いパーティー (図 4a)、学部・修士課程の学生の送別会 (図 4b) など、研究室が一体となって仲間の節目を祝う場に数多く参加した。これらのイベントでは、学生同士だけでなく教員との距離も近く、研究成果や将来のキャリアについて自由に意見を交わすことができ、研究に対し

るモチベーションが大いに刺激された。また、このようなイベントを通じて、Baumgartner 研究室のみならず、York University 内の他の研究室の学生や教員とも交流することができた。特に、有機材料化学や光エレクトロニクスを専門とするグループとの会話を通して、自身の専門分野であるペロブスカイト太陽電池研究との接点や応用可能性について新たな視点を得ることができ、自分の研究の位置づけを客観的に見直す良い機会となった。こうした交流を通じて、自身の知識や関心の幅を大きく広げることができたと感じている。

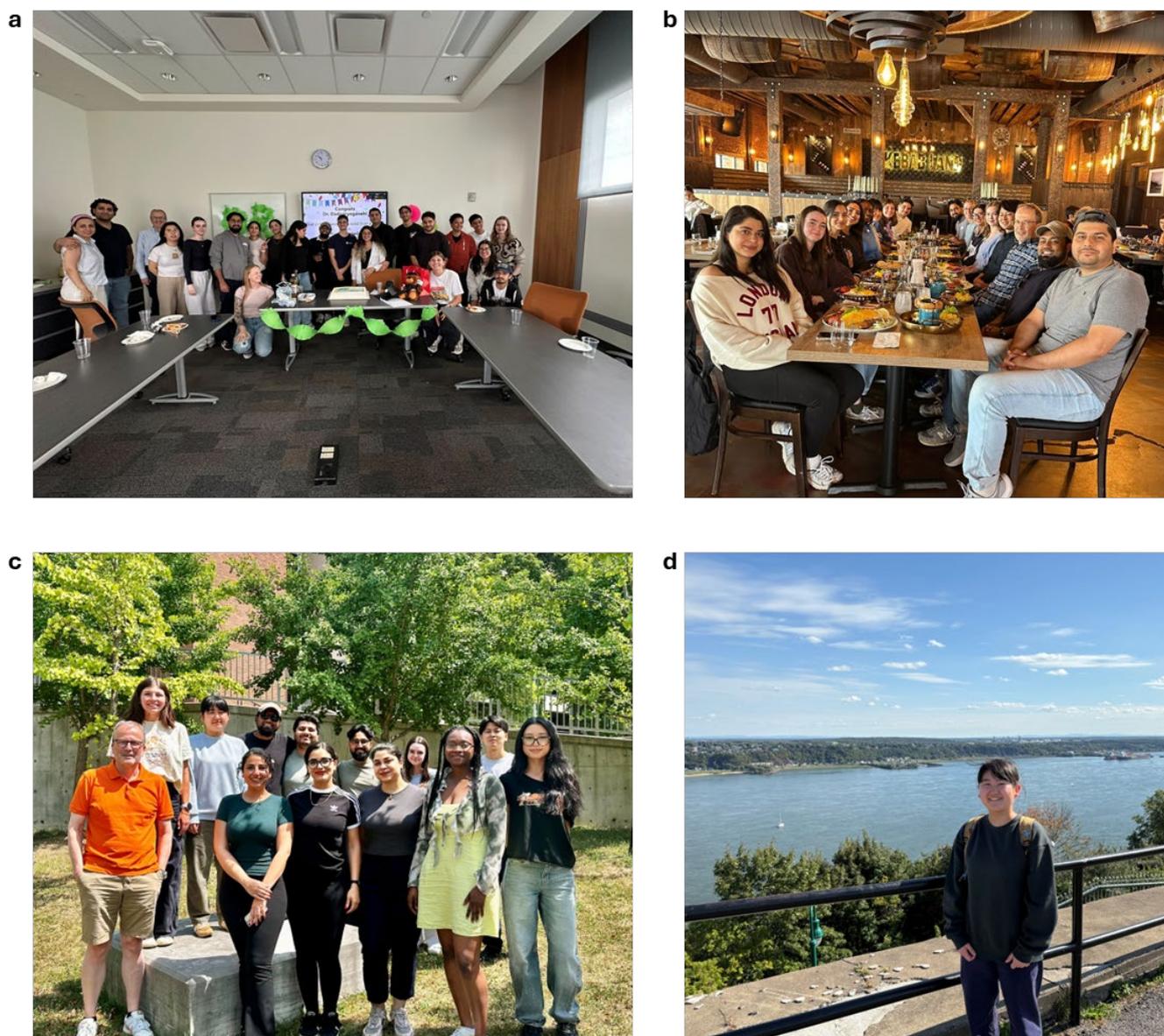


図 4. (a) 博士公聴会後のお祝いパーティー、(b) 修士課程を修了した学生の送別会、(c) Baumgartner 研究室構成員との集合写真、(d) 世界遺産・ケベック旧市街の歴史地区を訪れた際の写真

さらに、多くの学生やポスドク研究者と親しくなることで、日本国内にとどまらない、国際的な研究仲間のネットワークを築くことができた。異なるバックグラウンドを持つ人々と研究生活を共にする中で、英語でのディスカッション能力や異文化間コミュニケーション能力も自然と磨かれた。今後も切磋琢磨できる関係を築けたことは、この滞在で得た大きな財産の一つである (図 4c)。

また、大学内に限らず、休日にはトロント市内やオンタリオ州周辺、さらにはカナダ東部・西部などにも足を延ばし、各地の自然や文化に触れる機会をもった (図 4d)。雄大な自然の中で過ごす時間や、現地の人々との交流を通して、日本とカナダの文化的価値観の違いを実感し、それぞれの国のよさを改めて感じる事ができた。このような経験は、研究者としての柔軟な発想や多様な視点の獲得にもつながっていくと感じている。

総じて、この3か月間の滞在は、研究活動の深化にとどまらず、国際的な研究者コミュニティへの第一歩を踏み出す極めて充実した期間となった。

今後の展望 Prospects for the future

今後は、Baumgartner 研究室で合成したホスホール誘導体をペロブスカイト太陽電池の電子回収層として実際に適用し、その太陽電池の特性を詳細に評価することを計画している。具体的には、これらの化合物を電子回収単分子膜として透明電極上に成膜し、ペロブスカイト層との界面における電子回収特性を評価する。得られた太陽電池について、電流-電圧特性や外部量子効率 (EQE) スペクトルなどの取得を行い、出力特性を精密に解析する予定である。

また、各ホスホール誘導体について、電気化学測定により LUMO 準位を、ケルビンプローブ測定によりフェルミ準位を評価し、化合物のエネルギー準位特性と太陽電池の特性との相関を体系的に検討する。これらの解析を通じて、ホスホール誘導体の物性と太陽電池の性能の関係を明確化し、電子回収単分子膜材料における分子設計指針を導き出すことを目指す。

得られた成果は、学術論文としてまとめ、国際的に発信することで、ペロブスカイト太陽電池における電子回収層設計の新たな展開に寄与したいと考えている。さらに、これらの評価で得られた知見をもとに、電子受容性の最適化や電子回収層/ペロブスカイト層界面における相互作用の制御を目的とした改良型ホスホール誘導体の設計・合成にも取り組む予定である。最終的には、これら改良分子を応用することで、より高効率かつ安定性に優れたペロブスカイト太陽電池の開発へと発展させることを目標としている。