

原子力から応用化学へ

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻

物質機能化学コース 物性化学領域 教授 佐伯 昭紀

1. はじめに

この原稿を執筆している現在（2020年4月上旬）、世界は前例なき新型コロナウイルスの脅威の渦中にある。我が国においても緊急事態宣言が発出され、大阪大学ではメディア授業のみの実施、最小限の教職員の立ち入り、学部・大学院生の原則登校禁止の措置が取られている。特に2020年度新1回生にとっては、入学時の一連の行事が中止・延期になり、4月の講義はオンラインのみとなったため、人的交流や能力涵養の多様な機会が減ぜられた点は残念である。我々教員も、大幅な行事変更に伴う対応やオンライン講義の準備など、慌ただしい日々が続いている。思い起こせば、私が大阪大学工学部に入学したのは1995年4月であり、その年も1月の阪神淡路大震災、3月の地下鉄サリン事件で日本中が混乱の最中であった。2月の2次試験で実家（山口県）から大阪に移動する際は、山陽新幹線が不通であったため初めて飛行機に乗り、初めて電車の自動改札を通り、試験はともかく移動に不安を抱えながらの状況であった。北摂は震災の被害は無いように映ったが、当時の教官・職員の方々はこの混乱の対応に大変ご苦労さされていたらうと、今日の状況に直面して思い至る次第である。そのおかげで当時の1回生は、通常通りの行事・講義を受けることができ、貴重な大学生活をスタートすることができた。我々も安全性を確保しつつ、効果的・効率的な大学運営・研究実施に向け、既存の方法にとらわれない新たなフレームワークを構築しなければならないと思う。

さて、題目の「原子力から応用化学へ」は、それぞれ阪大における私の学部・修士課程学科と現在の所属学科に対応している。1995年はチェルノブイリ事故から9年経ち、化石燃料に頼らない原子力発電に再び期待が集まっていた時期だった。しかし、その後1995年にもんじゅ事故、1999年にJCO臨界事故、2011年に福島原発事故があり、原子力発電を取り巻く状況は非常に厳しくなっている。当時私は、人間社会で生じる課題の根本はエネルギーの創出・争奪・分配が関与していると思い、大規模創エネルギーを研究対象とする原子力工学科へ入学した。その後の4回生卒業研究や修士課程では溶液系の放射線化学、そして博士課程（物質化学専攻）では高分子の放射線照射の研究へシフトしていった。阪大産研（量子ビーム

物質科学研究分野、2003～2009）・阪大院工（応用化学専攻、2010～）での教員時代には、共役高分子を用いる有機太陽電池（OPV）とペロブスカイト太陽電池（PSC）の研究・開発に軸足を移し、加えて現在（2019年4月現職へ昇任）に至るまで無機光触媒・ハイブリッド機能材料（光学、電気、誘電）の研究や人工知能（機械学習）を用いたOPV高分子の開発を行っている¹。原子力から太陽電池に乗り換えたようにも見えるが、一貫して時間分解分光による物理化学を基盤とし、エネルギー変換化学の研究・教育を行っている。本稿では、私の研究遍歴をいくつか紹介させていただく。

2. 有機太陽電池：物理化学から機械学習へ

阪大産研での助手・助教在職時は、電子線パルスラジオリシスによる中間活性種（ラジカルやイオン等）のダイナミクスの研究、および光励起・時間分解マイクロ波伝導度（TRMC）測定法の開発と共役高分子の光電気物性の研究を行っていた。共に時間分解分光に基づく極めて基礎的な実験物理化学の研究である。しかし、後者は太陽電池研究と親和性が高いと考えてJSTさきがけ「太陽光と光電変換機能」に応募したところ採択され、2009年末よりOPVの研究を開始した。TRMC法ではナノ秒パルス光を試料に照射し、過渡的な光電気伝導度をマイクロ波（ここでは約9 GHzの電磁波）で非接触にプローブする手法である。一方、太陽電池性能は定常白色光照射下、直流電場印可での素子特性で測られるため、交流・非接触のTRMC測定との関係性は不明であった。そこで、1つの材料系で成膜プロセスを変化させて詳細に調べたところ、太陽電池性能とTRMC信号に優れた相関があることを初めて見出し、その物理化学的根拠も明らかにした。さらに、白色光パルスを励起源とする、太陽電池評価に特化したTRMC評価装置を開発し、異なる材料間でも正の相関が得られる新たな性能予測評価法を確立した（図1）。電極・バッファ層・活性層から構成されるOPV素子の作製と評価には、多くの労力と時間および高価な装置類を要する。しかし、短時間で簡便に活性層の性能を予測できるTRMC測定によって、材料スクリーニングを大幅に加速することができるようになった。本研究の詳細についていくつかの日本語解説を執筆しているので、ご覧い

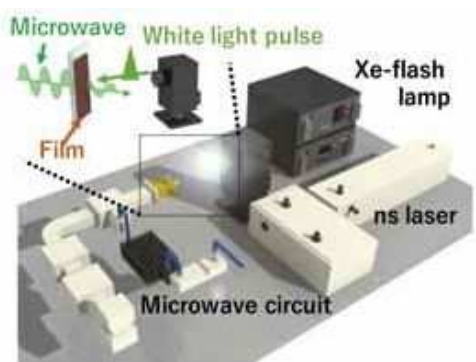


図1. 太陽電池評価に特化したTRMC測定装置²。

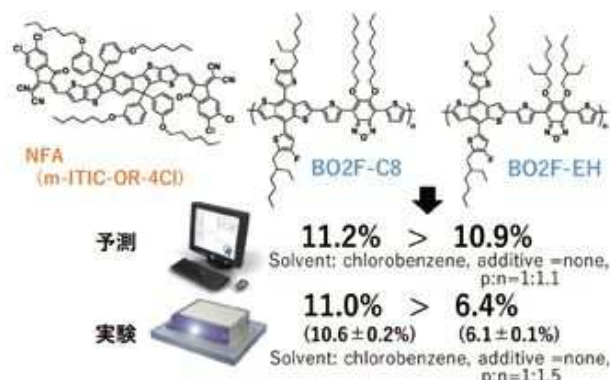


図2. 機械学習モデルで予測したOPV高分子と非フラレン分子の変換効率と実験結果¹。

ただければ幸いである²。また、この手法を用いて新規高性能高分子の設計・合成や、新たな高性能半導体およびその新規プロセス開発へと展開した。後者の研究に対して、研究室の博士後期課程学生が平成29年度大阪大学工業会賞を頂いた³。この場をお借りして感謝申し上げる。

独自のTRMC評価法によって材料スクリーニングの効率を飛躍的に高めることができたが、材料が実在しなければ測定することはできない。高効率OPV高分子は通常、電子供与性基(D)と電子受容性基(A)を交互共重合した構造であり、溶液プロセスに適用するために可溶性アルキル側鎖を有している。しかし、D・A基は有機であるがゆえに無限の化学構造が考えられ、アルキル側鎖(長さや分岐構造)もD-Aの組み合わせごとに最適化する必要がある。また、OPV高分子の合成には10ステップ以上必要な場合もあり、1種類の高分子合成でも数か月かかる場合も多々ある。一方、仮想的材料スクリーニングには量子化学計算が有効と考えられるが、精密な結果を得るには数時間以上の計算時間を要し、しかも最終的なOPV素子の性能はナノ~マイクロメートルスケールに渡る階層的な膜物性が大きく関与するため、量子化学計算でも限界がある。そこで、2015年末にJSTさきがけ「マテリアルズ・インフォマティクス」に採択されたことを機に、実験と人工知能(機械学習)を融合した超高効率なOPV探索手法の確立の研究を開始した。幸い、学部時代からプログラミングや制御工学を習得していたので、全く初めての概念も多々あったものの問題なく遂行できた。機械学習は因果関係が不明であっても、膨大なデータの相関を学習することで入力と出力の関係を構築し、新たな入力に対して一瞬で出力を得ることができる。フラレン誘導体と組み合わせたOPV、さらに非フラレン分子と組み合わせたOPVにおいてその有効性を世界にさきがけて報告し、数十万種類の仮想高分子スクリーニングと実際の合成へと研究を展開している(図2)⁴。

3. ペロブスカイト太陽電池：有機から無機へ

1回目のさきがけ研究の最終年度時(2012年)、従来の

色素増感太陽電池(DSSC)やOPVとは全く異なるペロブスカイト太陽電池(PSC)が報告された。ペロブスカイトは ABX_3 構造(A:カチオン、B:金属カチオン、X:アニオン)で与えられる材料で、1987年ノーベル物理学賞の高温超伝導体の部分構造、強誘電体のチタン酸バリウム($BaTiO_3$)、非線形光学効果の $K(Ta:Nb)O_3$ など、機能の宝庫とも称される。PSCに用いられたペロブスカイトは、Aカチオンにメチルアンモニウムカチオン($CH_3NH_3^+$:MA)、B金属カチオンに鉛(Pb^{2+})、Xアニオンにハライド(I⁻、Br⁻)を有する有機無機ハイブリッド材料である(図3)。さきがけでは半年に1度領域会議があり、2013年の領域会議ではPSCの第一人者である宮坂力先生(横浜桐蔭大学)にお越し頂き、若手を交えて夜遅くまでPSCの未来を議論した。その当時、PSCはシリコン太陽電池・DSSC・OPVのような異種半導体接合ではなくMAPbI₃単体で電荷分離していること、エネルギーロスが非常に小さいこと、光電流が非常に高いことなど基礎科学的にも不明なことが多くあった。私はその頃、半導体物性研究をより

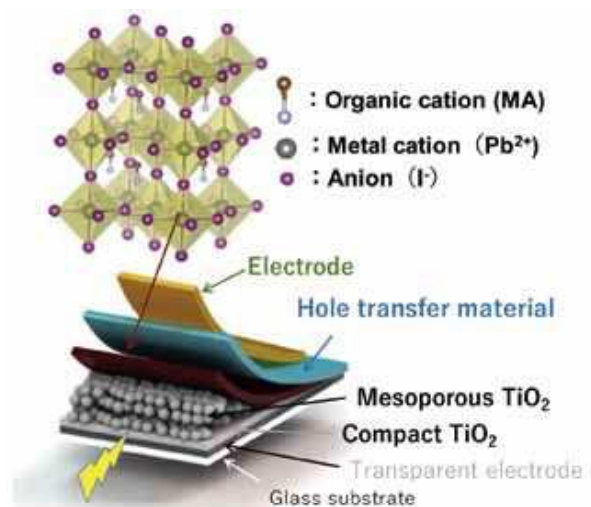


図3. 有機無機ペロブスカイト太陽電池⁵。

深化させるため、温度変化およびマイクロ波周波数変調・複素伝導度評価を可能にする新たなTRMC装置を開発していた。そこで、試料作製にはさきがけネットワークを活用し、新たなTRMC装置を用いてMAPbI₃の光電気物性を評価したところ、バンド伝導に基づく高い電荷キャリア移動度と低い電荷再結合、および低いトラップ密度を世界に先んじて明らかにした（詳細は日本語解説にも記載⁵⁾）。MAPbI₃は有機カチオンを含むものの、その光学・電子物性はほぼ鉛とヨウ素の電子軌道が支配しているため、無機半導体の範疇に入る。有機物は低分子・高分子という構成単位に対して化学構造を記述するのに対し、無機物は周期的境界条件で記述できる一方で元素置換・格子欠陥を考慮した化学構造で記述する。また、物質の主な同定法や半導体準位の名称も異なり、材料合成法も全く異なるため、有機と無機を行き来するには一般にハードルがあると思う。しかし、今思えば、原子力工学科（当時は電気・電子工学科と多くの講義が共通）で物性物理や固体物理を学んでいたことも、ハードルを下げる触媒になったのかもしれない。

さらに最近では、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する無機系の光触媒の研究も行っている。TRMC法は有機・無機太陽電池の高速材料スクリーニングや基礎物性評価に非常に有効であることを示したが、その評価・解析法が光触媒材料にも適用できることを初めて報告した。例えば、格子欠陥がキャリアトラップとして働いて電荷キャリア寿命を減少させ、結晶化度や結晶子サイズが電荷キャリア移動度を上昇させることで光触媒性能が向上することを実験的に示し、TRMC評価結果を基に従来の性能を向上させることにも成功した。また、Sn/Pb混合ペロブスカイト材料やチタン酸バリウムのような強誘電体材料では、マイクロ波領域で異常な光誘起誘電率変化を示すことを見出し、その機構を解明した。他にも、高分子溶液でよく見られる下部臨界溶解温度現象をイオン・低分子だけからなるPbペロブスカイトナノ

粒子分散液で発現し、温度応答発光スイッチングマテリアルを創出した。さらにPbペロブスカイトの非線形光学現象（2光子吸収）と有機系の三重項対消滅を連結したフォトンアップコンバージョンシステムの開発など、光電変換機能にとどまらない機能材料の開発やメカニズムの解明も行っている。

4. おわりに

世界を取り巻く研究開発サイクルのスピードはかつてないほど早くなっており、分野融合や共同研究も世界規模で発展している。一方で限られたリソースで効率的な研究・教育・組織運営を行う必要があり、さらにコロナウイルス問題に際しては抜本的な意識と手法の変革が必要になるかもしれない。情報不足・情報過多の上に不明瞭な因果関係の中でも、より高みを目指した意思決定に迫られている。そのためには過去にとらわれず、10-30年先を見据えた選択が必要と考えている。大阪大学工業会の皆様には今後ともご指導ご鞭撻のほどをお願いする次第である。

参考文献

- (1) 佐伯昭紀, 生産と技術 **2019**, 71, 52.
- (2) (a) 佐伯昭紀, 高分子論文集 **2013**, 70, 370.
(b) 佐伯昭紀, 生産と技術 **2014**, 66, 92.
(c) 佐伯昭紀, 高分子 **2017**, 66, 354.
- (3) 西久保稜佑, Techno Net **2018**, Jul. No. 581, 13.
- (4) (a) 佐伯昭紀, 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌 **2019**, 30, 210.
(b) 佐伯昭紀, 高分子 **2020**, 69, 6月号 (in press).
- (5) (a) 佐伯昭紀, 生産と技術 **2016**, 68, 21.
(b) 佐伯昭紀, 応用物理 **2017**, 86, 977.

(大阪大学 原子力工学科 平成11年卒 13年修士卒
15年物質化学専攻 博士中退 19年応用化学専攻
博士(工学))