

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

🎵 2025年3月27日(木) 13:00 ~ 14:05 🏢 [F]4201(第4学舎 4号館 [2階] 4201)

[[F]4201-2pm] 受賞講演・特別講演

座長：岡野 健太郎、若宮 淳志

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

13:00 ~ 13:30

[[F]4201-2pm-01]

ペロブスカイト太陽電池におけるヘテロ界面を自発的に制御する材料の開発

○西村 直之¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

13:30 ~ 13:35

休憩

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

13:35 ~ 14:05

[[F]4201-2pm-02]

非古典的な立体選択性で進行するバイオマス化合物への付加反応の開発と創薬科学・材料科学への応用

○田原 淳士¹ (1. 東北大学)

ペロブスカイト太陽電池におけるヘテロ界面を自発的に制御する材料の開発

(産総研) ○西村 直之

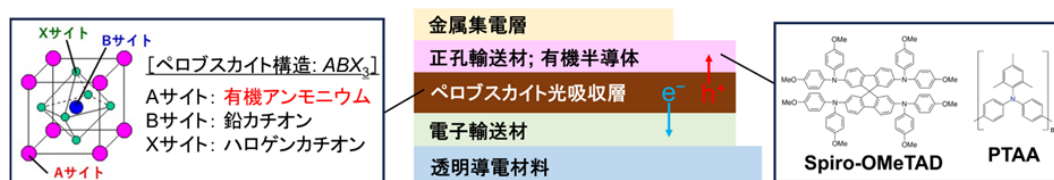
Development of spontaneous heterointerface modulators for perovskite solar cells (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Naoyuki Nishimura

Perovskite solar cells (PSCs) can be fabricated by simple wet-coating processes and exhibit prominent photovoltaic (PV) performance. PSCs comprise multiple layers; the perovskite photoabsorber is sandwiched with carrier transport layers for facilitating charge separation. Manipulation of the formed heterointerfaces is instrumental for obtaining highly efficient and durable PSCs, and development of heterointerface modulation technics is imperative for further advancement of PSCs. In this work, spontaneous heterointerface modulators (SHMs) for PSCs are developed. Simply adding SHMs to the precursor solutions of PSC components, the heterointerfaces are spontaneously modulated during the wet-coating process, enhancing PV performance of the PSCs. In particular, novel series of ionic liquids based on alkyl-primary-ammoniums are newly synthesized and exhibit specific SHM functions.

Keywords : Solar energy conversion, Photovoltaics, Perovskite materials, Ionic liquids, Self-assembly materials

ペロブスカイト太陽電池は、原料溶液を塗布・乾燥することで比較的容易に高効率なセルを作製できる、次世代太陽電池の有力候補として注目されている。この太陽電池は、有機アンモニウム・鉛カチオン・ハロゲンアニオンを構成イオンとするペロブスカイト層を光吸収層とし、この真性半導体に近い光吸収層を *n* 型半導体の電子輸送層と *p* 型半導体の正孔輸送層で挟み込む積層構造からなる。(図1) この構造により、電荷の移動に異方性を与えることで、高性能なペロブスカイト太陽電池の構築を可能にしている。しかし、この積層構造により形成されるヘテロ界面は、欠陥形成の起点となりやすい。そのため、欠陥の形成抑制や補填をするヘテロ界面の制御が、ペロブスカイト太陽電池の高性能化に重要な役割を担っている。しかしながら、ヘテロ界面の高度な制御はいまだ容易ではない。さらに、従来のヘテロ界面制御のためには追加工程が必要となり、太陽電池の作製効率を低下させてしまうという課題があった。

そこで本研究では、(i) 正孔輸送層、または(ii)ペロブスカイト層の原料溶液に添加するだけで、これら層の堆積時に自発的にヘテロ界面を改善し、ペロブスカイト太陽電池の高効率化・高耐久化を実現できる材料群の開発と機能解明を行った。



[(i) 正孔輸送層への添加剤：第一級有機アンモニウムからなる新規イオン液体]

現在主流なイオン液体のカチオンである第四級有機アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウムとは異なる、第一級有機アンモニウムを構成カチオンとしたイオン液体を新規に開発した。これを正孔輸送層への添加剤とすることで、自発的にペロブスカイト層を表面安定化し、高効率化と高耐久化の同時実現を達成した。

ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料には主に Spiro-OMeTAD などの有機半導体 (図1右) が用いられるが、素の状態では正孔移動度が不十分である。そのため、正孔輸送材料と反応してカチオンラジカルを形成し移動度を向上させるアニオン (ビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミド: TFSA) からなる添加剤を必要とする。最も主要な添加剤はリチウム(Li)-TFSA である。しかし、この Li⁺カチオンは、太陽電池性能に悪影響を与えることが懸念されている。そのため、添加剤を構成する Li⁺以外のカチオンの開発が望まれていた。一方で、*n*-オクチルアンモニウム (OA) カチオンなどの第一級有機アンモニウムが、ペロブスカイト材料と優れた反応性を有することが知られている。ペロブスカイト材料の欠陥形成は、沸点が比較的低い有機カチオンの脱離を起点としやすい。そして、この欠陥補填には、OA カチオンのペロブスカイト表面への大きな吸着エネルギーを活用することが有効であると知られている。

そこで本研究では、ペロブスカイトとの優れた反応性 (大きな吸着エネルギー) をもつ OA を構成カチオンとしたイオン液体 OA-TFSA を創製した。¹⁾ (図2) Spiro-OMeTAD 正孔輸送材料の原料溶液に OA-TFSA を添加し、この溶液をペロブスカイト層に塗布することで、正孔輸送材料の堆積に伴いこの構成カチオン (OA) が、その優れた反応性を活用して自発的にペロブスカイト層を表面安定化した。これにより、正孔輸送層中に残留し悪影響を与える懸念のあった添加剤のカチオンを、ペロブスカイト層に化学吸着させることで正孔輸送層バルクから除去できた。さらに、表面安定化の効果により、ペロブスカイト材料の欠陥を補填することで太陽電池を高効率化した。(太陽光エネルギー変換効率~22.9%) さらに、OA の脂肪鎖の疎水性を活用することでペロブスカイト表面を疎水化し、太陽電池の耐湿性も改善した。(図2)

講演では、OA-TFSA から更に発展させた、正孔輸送層への添加剤用の新規イオン液体、および (ii) ペロブスカイト層への添加剤についても紹介する。

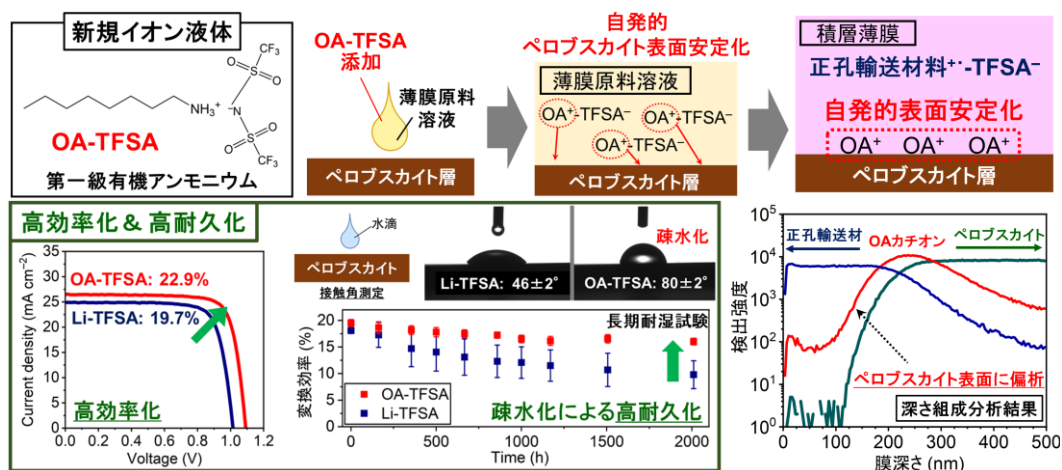


図2. OA-TFSA 添加剤による自発的ペロブスカイト表面安定化

- 1) N. Nishimura *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15, 44859–44866.

非古典的な立体選択性で進行するバイオマス化合物への付加反応の開発と創薬科学・材料科学への応用

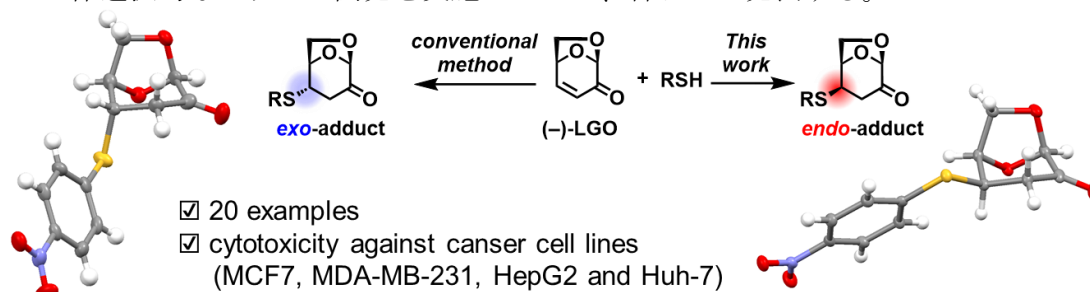
(東北大学際研¹・東北大院薬²) ○田原 淳士^{1,2}

Transformation of Levoglucosenone, a biomass compound, with non-classical stereochemistry leading to pharmaceutical and material sciences (¹*Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University*, ²*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University*) ○Atsushi Tahara,^{1,2}

Levoglucosenone (LGO) is one of biomass compounds obtained from pyrolysis of cellulose. For a half of century, LGO has been utilized as a chiral building block for total syntheses, pharmaceutical sciences, sugar chemistry, and polymer chemistry. In general, most of addition reaction to LGO proceeds from *exo*-face due to steric hindrance, and there have been few reports about synthesis of its *endo*-adducts. We herein report *endo*-selective 1,4-addition of thiols to LGO, in which several *endo*-adducts showed cytotoxicity toward several cancer cell lines. Stereoselective polymerization using LGO will also be presented.

Keywords : Biomass compound; Levoglucosenone (LGO); Michael addition reaction; Cytotoxicity against cancer cell lines; Stereoselective polymerization.

Levoglucosenone (LGO) はセルロースの熱分解によって得られるバイオマス化合物の一種である。1970年代に単離・構造決定されて以降、LGOは全合成研究・創薬科学や糖化学、近年では高分子化学といった様々な分野で用いられてきた。これらの学問を支えてきたのがLGOの立体化学で、その分子構造から、LGOが持つアルケン部位への付加反応における立体選択性は一義的に決定(立体的に空いている*exo*面から進行)することが知られており、およそ半世紀にわたり、この選択性に基づきLGOの化学は構築されてきた。見方を変えると、この立体化学が逆転した報告例は極めて限定的であり、もし非古典的な付加反応を設計することができれば、LGOの化学に相補的な選択肢を提示することが可能となる。本発表では、LGOへの硫黄求核剤の付加反応において、用いる塩基の種類および反応条件を最適化することで、これまで報告例の限られていた、立体的に混み入った*endo*面からの付加体が優先的に得られることを見出した。本反応を応用し、種々のがん細胞株に対する細胞毒性評価、および立体選択的なポリマー開発を実施したため、合わせて発表する。



1) A. Tahara, S. Yashiro, T. Hokajo, S. Kudo, Y. Yoshizaki, T. Konno, T. Doi, *Polym. Chem.* **2024**, *Accepted Manuscript*, doi: 10.1039/D4PY01094A (selected as Front Cover).