



研究課題名 希少・複雑天然物の大量合成可能な短工程合成による天然物を超える生物活性創出

はやし ゆうじろう
東北大学・大学院理学研究科・教授 林 雄二郎

研究課題番号：19H05630 研究者番号：00198863

キーワード：有機触媒、ワンポット反応、全合成、不斉合成

【研究の背景・目的】

天然物は機能の宝庫である。天然物を基にして優れた医薬品が開発されてきた。比較的構造が簡単な天然物に対して多くの成功例がある。しかし、入手困難で、複雑な骨格を有する天然物、特に分子量が500以上の中分子天然物の科学は、未開拓のままである。希少・複雑な骨格を有する生物活性天然物を、大量合成可能な手法で、短段階で合成できれば、誘導体合成への道が拓け、優れた医薬品の創出に繋がり、新しい科学を切り開くことができる。

短段階合成は現在の天然物合成の潮流の一つであるが、複雑骨格を有する化合物の大量合成可能な手法での短段階合成は未解決の挑戦的課題である。筆者は独自の方法論でこの難問に挑む。筆者は、革新的触媒である有機触媒を開発し、多くの実用的・大量合成可能な不斉触媒反応を見出した。また複数の反応を同一反応容器で行う、ポットエコノミーという独自の概念を提唱している。そこで、大量合成可能な有機触媒反応と迅速合成を可能とするポットエコノミーを組み合わせれば、複雑な骨格のため未開拓な希少天然物群を、短段階で大量合成可能と考えた。さらに、合成中間体を用いて、種々の誘導体を作成し、天然物を超える生物活性を有する人工有機化合物を創出する事を目的とする。

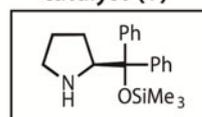
【研究の方法】

有機触媒には水、酸素を完全に除去する必要がない、生成物に金属が残留する恐れがない、触媒が安価等の利点があり、有機触媒は大量合成に適した触媒である。筆者は革新的な有機触媒(Jorgensen-Hayashi catalyst 1)と、多くの不斉触媒反応を開発している。

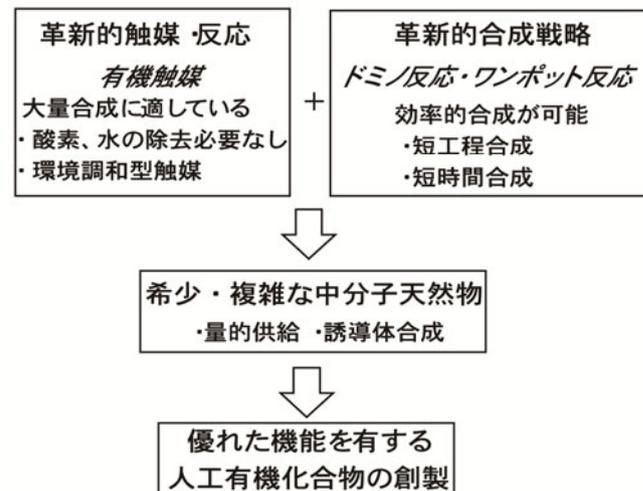
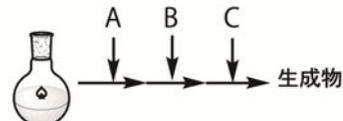
一方、同一容器内で多くの反応を連続的に行うというドミノ反応・ワンポット反応には、合成全体の収率の向上、作業時間の短縮等の利点があり、筆者は、分子を構築する革新的戦略として独自の「ポットエコノミー」という概念を提唱している。

有機触媒とワンポット反応を組み合わせる革新的手法により、強力な生物活性を有しているが、優れた合成法の開発が求められている天然有機化合物の全合成を検討する。具体的にはアンボテリシン B、アンフィジノライド、プロスタグランジン、ステロイド等を標的化合物とする。

Jorgensen-Hayashi catalyst (1)



ワンポット反応



【期待される成果と意義】

希少・複雑な構造を有する化合物は、入手の困難さから研究対象に取り上げられることが難しかった。自然界にはそのような化合物が多く眠っている。有機合成化学により大量合成可能な手法を開発できれば、それらの化合物を基盤とする新たな科学を切り開くことができる。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Pot economy and one-pot synthesis, Y. Hayashi, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 866-880.
- Time Economical Total Synthesis of (–)-Oseltamivir, Y. Hayashi, S. Ogasawara, *Org. Lett.*, **2016**, 18, 3426-3429.

【研究期間と研究経費】

令和元年度～令和5年度
133,300 千円

【ホームページ等】

<http://www.ykbsc.chem.tohoku.ac.jp/>

【基盤研究(S)】

大区分E



研究課題名 未踏電子相がもたらす強相関電子系ナノワイヤー金属錯体の機能変革

東北大学・材料科学高等研究所・教授 やました まさひろ
山下 正廣

研究課題番号：19H05631 研究者番号：60167707

キーワード：金属錯体化学、電子物性、強相関電子系、配位高分子、表面・界面

【研究の背景・目的】

固体の新しい電子状態の発見は、新しい機能の発現に繋がり、しばしば新しい学問分野の開拓を促してきた。古くは導電性高分子や高温超電導を示す銅酸化物、近年ではカーボンナノチューブやグラフェンといった炭素材料の電子物性研究が、その興味深い電子状態を土台として発展してきている。この電子状態の制御は機能の制御に繋がるため、エネルギーの近い様々な電子状態が安定に存在する物質系の開発は、基礎・応用の両面から極めて重要といえる。

一次元電子系物質は、電子と格子との強い相関に基づく多様な電子状態と特異な電子物性を有しており、上記のような物質系の候補として期待できる。なかでも、我々は有機物特有の設計性と、無機物特有の豊富な電子機能を併せ持つ擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 錯体) と呼ばれるナノワイヤー金属錯体に着目し、その科学を深化させることで、既存の物質系にはない革新的な機能の創出に挑む。

【研究の方法】

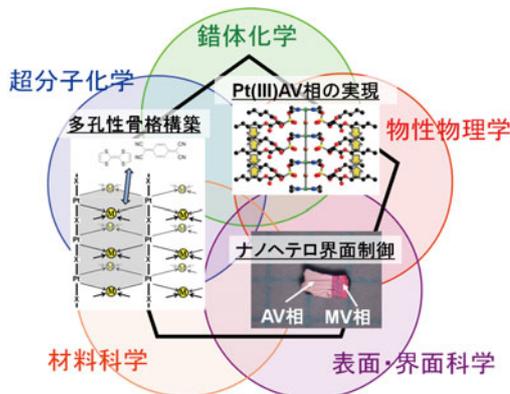
本研究では主に以下の3つのテーマに取り組む。

【テーマ1】Pt(III)AV相の実現による革新的電子物性の創出：MX錯体では平均原子価(AV相)と混合原子価(MV相)という二種類の電子状態が競合しているが、最も高い機能の発現が期待されるPt錯体では、未だAV相は実現できていなかった。本テーマでは、これまでに開発してきた、①アルキル鎖間の引力的相互作用、②多重水素結合ネットワーク形成、などのAV相安定化手法を総動員することで、MX錯体初の金属伝導あるいは世界最大の三次非線形光学応答といった革新的機能を発現させることを目指す。

【テーマ2】ナノヘテロ界面制御を利用した新電子相の開拓と物性探索：電解法を用いて液相からエピタキシャル成長を何度も繰り返すことで、2種類以上のMX錯体からなるヘテロ接合結晶や超構造を作成する。この時の界面の電子状態を走査型トンネル顕微鏡(STM)や顕微ラマン散乱スペクトルの測定から明らかにする。また、導電キャリアが異なる結晶を接合することで、ダイオード等のデバイスを一貫結晶として作製し、界面の物性を解明する。

【テーマ3】MX錯体への多孔性の導入による化学ドーピングの実現：イオン置換や酸素欠損の導入は、無機物では一般的な物性制御法であるが、イオンの大きさを見捨てる分子性結晶では、大きさや形状の異なるイオンの導入・脱離を結晶構造を保ちながら行うことは極めて困難である。本テーマでは、Pd、Ptイオンの置換不活性さを利用してMX錯体を

骨格の一部とした多孔性骨格を構築し、ドーパントの挿入によるキャリア注入を行う。この化学ドーピングにより、非整数電荷をもった新しい電子状態を生み出し、これに由来する新奇物性の解明を行う。



【期待される成果と意義】

MX錯体の新たな電子状態を開拓することで、巨大な三次非線形光学効果などの既知の機能に加えて、金属伝導性・ダイオード特性・分子応答性といった新奇な機能の発現が期待される。また、化学ドーピングにより、分子性一次元電子系物質の基礎学理の更なる理解が促進されると期待できる。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- M. R. Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, M. Yamashita et al., Multiple-Hydrogen-Bond Approach to Uncommon Pd(III) Oxidation State: A Pd-Br Chain with High Conductivity and Thermal Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6562–6565 (2017).
- S. Kumagai, S. Takaishi, H. Iguchi, M. Yamashita, Charge-bistable Pd(III)/Pd(II,IV) coordination polymers: phase transitions and their applications to optical properties. *Dalton Trans.*, **44**, 8590–8599 (2015).

【研究期間と研究経費】

令和元年度～令和5年度
152,900千円

【ホームページ等】

<http://coord.chem.tohoku.ac.jp/~sakutai/>



研究課題名 **がん特異的酵素活性の網羅的探索とこれに基づく革新的中性子捕捉療法プローブの創製**

東京大学・大学院薬学系研究科・教授 うらの やすてる
浦野 泰照

研究課題番号： 19H05632 研究者番号： 20292956

キーワード： 蛍光プローブ、中性子捕捉療法、量子化学計算、がん、バイオマーカー

【研究の背景・目的】

がんなどの難治性疾患に対する治療法の確立は、現在の日本において極めて重要な課題であり、イメージングをはじめとする様々な基礎解析技術が世界的に開発され、画期的な診断・治療技術が近年多く開発されている。この中で研究代表者らは、世界初の独創的なアプローチである「化学蛍光プローブ」を活用した「臨床検体ライブイメージング」に基づき、全く新たな診断・治療技術の創成研究を展開し、画期的な精密蛍光ガイド手術等を実現する多くの成果を挙げてきた。

一方で、これまで開発してきたプローブでは可視化できないがん種もまだ多く、さらに蛍光プローブなどの光学的手法は深部イメージング・治療には適用できない。そこで本申請課題ではこれらの問題点を解決すべく、次項に掲げる課題を遂行し、従来法では可視化できないがん種のがん特異的バイオマーカー酵素の発見と迅速蛍光イメージングの達成、深部微小がんの治療・発見を実現する革新的中性子捕捉療法 (Boron Neutron Capture Therapy; BNCT) プローブの創製を図る。

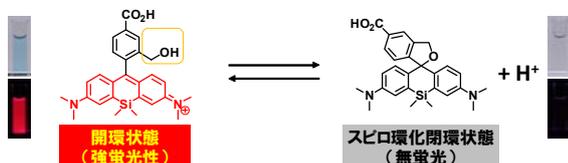
なお本研究課題は、先進的プローブ開発技術を持つ研究代表者を中心に、研究分担者として臨床外科医、中性子線照射装置開発研究者の参画を仰いで遂行し、上記目標の早期かつ確実な達成を図る。

【研究の方法】

本課題の研究方法は以下の通りである。

① 量子化学計算に基づく蛍光プローブの論理的設計とプローブライブラリーの創製、およびその臨床検体への適用による新たな疾患バイオマーカーの発見と術中迅速イメージング技術の確立

研究代表者が独自に確立してきた蛍光 ON/OFF 制御機構である分子内 spiro 環化平衡 (下図) の平衡定数を、密度汎関数法による量子化学計算を用いて正確に予測する系を確立し、これまで網羅的な開発が困難であった oxidase、reductase 類に対する全く新たなプローブの開発を実現し、それらから成るプローブライブラリーを作製する。次にそのプローブライブラリーを各種がん臨床検体へと適用することで、

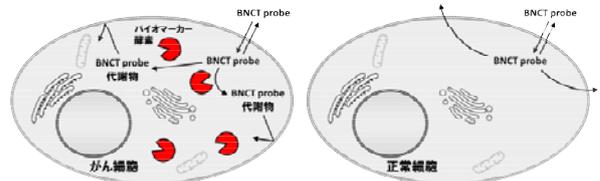


Nat. Chem., 2014, 6, 681-689.

新たなバイオマーカー酵素活性を発見し、新規術中イメージング技術を確立する。

② 深部微小がんの治療・可視化を実現する BNCT プローブの開発と機能実証

BNCT は、ホウ素(¹⁰B)と中性子との核反応で生じる α 粒子や Li イオンを用いてがん細胞を殺傷する治療方法であり、正常細胞へのダメージが少ない画期的な治療方法として大きな注目を集めているが、がん細胞選択的に集積するホウ素含有薬剤の開発は極めて遅い。そこで本研究では、がん細胞選択性の高いバイオマーカー酵素活性を活用し、全く新たな原理に基づく小分子 BNCT プローブの開発を目指す。具体的には、がん細胞では酵素活性によって滞留性の高い生成物へと変化するが、正常細胞からは速やかに抜けていくプローブを開発し、高い T/N 比での BNCT 治療を実現する。(下図)



【期待される成果と意義】

量子化学計算を活用して非経験的に実用性の高い蛍光プローブを設計・開発する手法の確立は、世界初の成果になると共に、細胞・臨床イメージングに画期的な恩恵をもたらす。さらにバイオマーカー酵素活性を活用した新規 BNCT プローブは、「従来法とは一線を画す」深部微小がんの選択的治療、検出を実現する新規がん医療技術であり、その社会的意義は極めて高い。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Uno S, et al., *Nat. Chem.* 2014, 6, 681-689.
- Umezawa K, et al., *Nat. Chem.* 2017, 9, 279-286.

【研究期間と研究経費】

令和元年度～令和5年度
 154,100 千円

【ホームページ等】

<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~taisha>
<http://cbmi.m.u-tokyo.ac.jp>
uranokun@m.u-tokyo.ac.jp

【基盤研究(S)】

大区分E



研究課題名 指向性進化法による細胞代謝の多次元的可視化を目指したオプトジェネティック・ケミオプトジェネティックインジケータの開発

ロバート イー キャンベル
東京大学・大学院理学系研究科・教授 Robert E. Campbell

研究課題番号：19H05633 研究者番号：40831318

キーワード：タンパク質工学、蛍光、顕微鏡、細胞生物学、代謝物、神経科学、癌

【研究の背景・目的】

健常細胞はまるでよく組織された町のようなものである。そのような町ではエネルギー（例えば食料やガソリン、電気など）が安定的に供給され、またしっかりした情報通信手段（電話、インターネット、新聞など）があることにより、スムーズに運営されている。もしエネルギーや通信手段に問題がひとたび発生すると、町は甚大な影響を受け、その町の国への建設的な寄与も損なわれる。同様に、重要なヒトの疾患の多くが、体（国）の中の細胞（町）が生物学的なエネルギーを獲得したり使ったりする方法の変化に関連する原因もしくは結果である、とするエビデンスが示されつつある。一例として、癌細胞は健常組織とは非常に異なる方法で糖を消費する。他の例としては、脳におけるエネルギー代謝異常が多くの神経変性疾患に関与している。本研究の目的は、細胞の代謝全体をマルチパラメータで可視化するツールを開発することである（図1）。開発されるツールを用いることで個々の細胞が生物学的なエネルギーをどのように生み出し、そして利用しているのかを可視化し、多くの疾患に関する有用な知見を与えることが期待される。

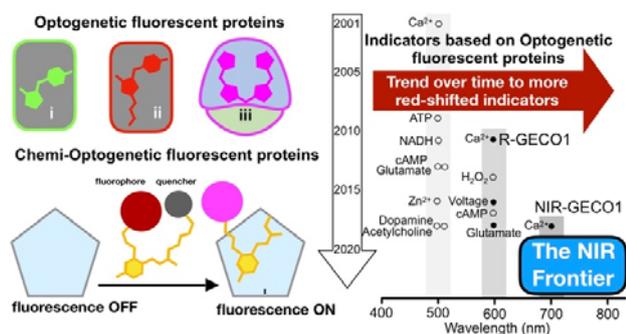


図1. Optogenetic (i. green FP; ii. red FP; and iii. near-infrared FP) and chemi-optogenetic fluorophores.

【研究の方法】

細胞内のダイナミックなプロセスを可視化する最も強力なツールは、単一の色の光を吸収し異なる色の光（蛍光）を発する optogenetic fluorescent protein (optogenetic FP) である。我々は optogenetic FP を神経シグナリングの可視化インジケータに変換する広範なノウハウを有するが（『当該研究課題と関連の深い論文・著書』参照）、本研究ではこのノウハウに

立脚して近赤外 (near-infrared, NIR) を含む多くの色の代謝物質インジケータを開発することを提案する（図2）。なお、近赤外光は他の可視光に比べてより生体の奥深くを可視化することが可能である。近赤外蛍光インジケータを開発するため、我々は optogenetic FPs だけでなく、近赤外蛍光色素に結合するタンパク質 (chemi-optogenetic FP) も利用する。

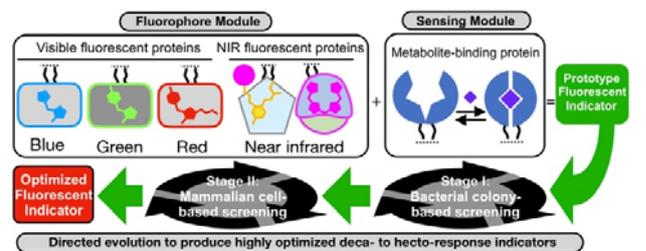


図2. An innovative work flow for the design and optimization of modular, multicolor indicators.

【期待される成果と意義】

本研究によって、衰弱性神経疾患及び代謝疾患の機構解明に寄与しうるインジケータのツールボックスが開発されるだろう。我々は、これら開発されるツールを無料かつ広範に配布し、可能な限り多くの国及び健康分野における研究を加速させる。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

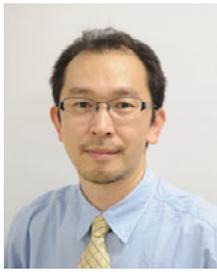
- Y. Qian *et al.*, “A genetically encoded near-infrared fluorescent calcium ion indicator”, *Nat. Methods*, **2019**, 16, 171–174.
- Y. Shen *et al.*, “Genetically encoded fluorescent indicators for imaging intracellular potassium ions”, *Commun. Biol.*, **2019**, 2, 18.
- J. Wu *et al.*, “Genetically Encoded Glutamate Indicators with Altered Color and Topology”, *ACS Chem. Biol.*, **2018**, 13, 1832–1837.

【研究期間と研究経費】

令和元年度—令和5年度
155,000 千円

【ホームページ等】

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/campbell/campbell@chem.s.u-tokyo.ac.jp>



研究課題名 ナノ元素置換科学：ナノ結晶相の構造変換と新奇機能開拓

京都大学・化学研究所・教授

寺西 としはる
利治

研究課題番号：19H05634 研究者番号：50262598

キーワード：ナノ粒子関連化学、コロイド、物質変換と触媒、エネルギー変換材料

【研究の背景・目的】

貴金属ナノ粒子は優れた機能材料であり、dバンドセンターがフェルミ準位より数 eV 低いという貴金属の本質的なバンド構造が高い触媒能や貴金属物性を決定しているため、貴金属の縛りから脱却することは大変困難なように思われる。

本研究では、理論・実験両面から貴金属の性能を凌駕する一連の新奇ナノ粒子群を創製する。すなわち、①低周期 d ブロック金属ナノ粒子への p ブロック元素の導入や低酸化還元電位金属との元素置換（ガルバニック置換）による合金化により電子構造を大きく変調し、貴金属ナノ粒子がもつ物性・触媒特性を圧倒的に凌駕する新金属相ナノ粒子群を創製する。さらに、②低周期 d ブロック金属からなるヘビードープ半導体ナノ粒子の元素置換（イオン交換）により、結晶構造・電子構造を部分的に変調し、貴金属ナノ粒子では困難な全近赤外光エネルギー変換ヘテロ構造ナノ粒子群を創製する。これらの研究を通じて、「基底電子構造変調」という新しい概念に根ざした『ナノ元素置換科学』という新しい物質科学を開拓する。

【研究の方法】

本研究では、低周期 d ブロック金属ナノ粒子への p ブロック元素の導入や低酸化還元電位金属との元素置換により電子構造を大きく変調した新奇金属相ナノ粒子群、および、イオン結晶ヘビードープ半導体ナノ粒子の元素置換による新奇ヘテロ構造ナノ粒子群を創製し（図1）、貴金属ナノ粒子のもつ機能を圧倒的に凌駕する機能や全く新しい機能を開拓する。

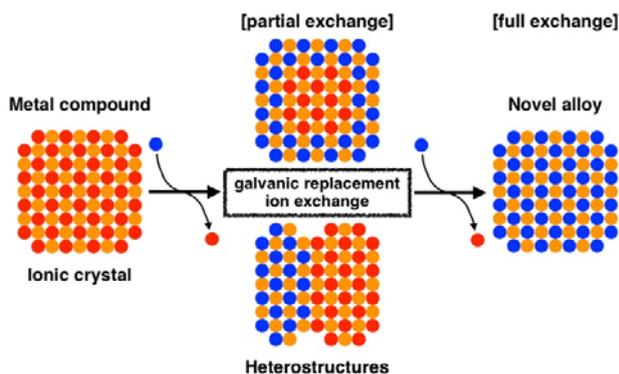


図1 元素置換による新奇合金ナノ粒子群およびヘテロ構造イオン結晶ナノ粒子群の合成

○ 金属化合物ナノ粒子群および未踏合金ナノ粒子群の合成と新奇機能の開拓

低周期 d ブロック金属と 13~15 族 p ブロック元素からなる一連の金属化合物ナノ粒子の合成手法を確立し、卑金属イオンとの擬ガルバニック置換反応により、未踏合金ナノ粒子群を創製する。さらに、電子構造変調に基づく基礎物性の開拓、希少貴金属を凌駕する高性能触媒への展開を図る。

○ イオン結晶ヘテロ構造ナノ粒子群の合成と近赤外プラズモニクスの開拓

近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴を示すヘビードープ半導体ナノ粒子の部分イオン交換により新奇ヘテロ構造ナノ粒子を合成し、全近赤外プラズモン励起による高効率長寿命電荷分離を実現することにより、近赤外光エネルギー変換ナノ粒子群の創製を目指す。

【期待される成果と意義】

簡易な元素置換反応により、無機結晶相の結晶構造や電子構造を自在に変調することができれば、希少貴金属の完全代替が可能となる。例えば、固体高分子形燃料電池のカソードなどに用いられている Pt ナノ粒子を触媒能が匹敵する NiP_x ナノ粒子に代替できれば、触媒価格を単純に 3000 分の 1 以下に減らすことができる。また、近赤外光吸収体であるロッド状 Au ナノ粒子をヘビードープ半導体ナノ粒子に代替できれば、価格ばかりでなく全近赤外光をくまなく利用することが可能となり、エネルギー問題への計り知れない貢献が期待できる。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Z. Lian, T. Teranishi et al., "Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion", *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 2446–2450 (2019).
- H.-L. Wu, T. Teranishi et al., "Formation of Pseudomorphic Nanocages from Cu_2O Nanocrystals through Anion Exchange Reactions", *Science*, **351**, 1306–1310 (2016).

【研究期間と研究経費】

令和元年度～令和5年度
155,100 千円

【ホームページ等】

<https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~teranisi/teranisi@scl.kyoto-u.ac.jp>



研究課題名 重いアリアルアニオンが拓く
新しい典型元素化学と材料化学

京都大学・化学研究所・教授

ときとう のりひろ
時任 宣博

研究課題番号：19H05635 研究者番号：90197864

キーワード：アリアルアニオン、高周期典型元素、芳香族化合物

【研究の背景・目的】

高周期典型元素、すなわち「重い典型元素」の多重結合化合物は、その小さな HOMO-LUMO エネルギー差など、ボトムアップで構築した分子化学で取り扱える範囲においても炭素共役系高分子に匹敵する電気的特性を有する。しかし、これらの低配位化合物は一般に超高反応性であり、容易に多量化する。その安定化には、かさ高い置換基による立体保護や、ヘテロ原子置換基および配位子等による電子的摂動によって安定化する手法が必須であり、このような特殊な置換基導入の必須性は、「重い多重結合」の持つ優れた特性のさらなる応用展開を制限していた。

代表者らは、フェニルアニオンのアニオン炭素を Ge および Sn に核置換した「重いフェニルアニオン」の合成・単離に成功している。これらは、芳香族化合物、すなわち含 Ge, Sn 多重結合としての性質を十分に有している一方で、その電荷反発により「かさ高い置換基なくして」「熱的に安定な」化合物として存在できることが明らかとなった。この発見と新事実をさらに「重いアリアルアニオンの化学」として展開し、炭素類縁体との電子状態の違いを引き出す分子設計を行い、重い元素を含む新規共役系分子の構築、さらには究極的な目標としてグラフェンの骨格炭素を高周期 14 族元素に置き換えた「重いグラフェン」の構築を目指す。

【研究の方法】

本研究では主に以下の三項目について検討する。

①種々の電子状態・構造を有する「重いアリアルアニオン」ビルディングブロックの自在な設計・合成：種々の(1) 核置換 (Si, Ge, Sn, Pb)、(2) 縮合・連結多環、(3) 複素環、および(1)から(3)の複合系における誘導体の合成を、効率的かつ体系的に可能とする新規方法論の開拓を行う。

②「重いアリアルアニオン」の性質の見極め：「重いフェニルアニオン」においては、核置換元素の二価化学種性発現という特異な性質を見出している。炭素フェニルアニオンでは無視できるこの性質は、炭素化学とは異なるアプローチでの分子変換の可能性を示し、また核置換元素および環骨格の種類により大きく変更可能であると考えられる。①で得られた化合物群の各種スペクトル測定・構造解析・反応性の検証・理論計算を用いた系統的理解によって、望みの物性・反応性に応じた分子設計につなげる。

③新規な「高次」共役系分子の創出：①、②で得られた重い元素化学アプローチと広く蓄積された炭素化学アプローチを融合することで、「重い PPV (パラ

フェニレンビニレン)」や「重いアリアルアニオン高分子」といった高次複合体へと研究を展開する。

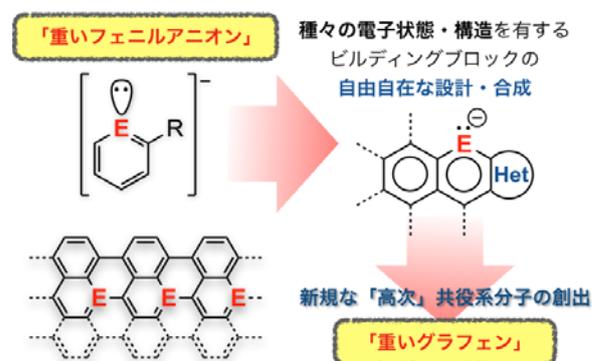


図1 主な研究の概要

【期待される成果と意義】

本系における高周期典型元素高反応性化学種の安定化手法は、従来のかさ高い置換基の導入によって多量化を防ぐ速度論的安定化、ヘテロ原子置換基の導入によって中心結合に電子的摂動を与える熱力学的安定化とは、全く異なる、いわば「第3の安定化」とも呼べる新しい概念を確立するものである。本系が一般性を持てば、他の様々な系において同様の検討が行われることが期待され、典型元素化学全体の発展に多大な効果があると考えている。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- “Germabenzenylpotassium: A Germanium Analogue of a Phenyl Anion”, Y. Mizuhata, S. Fujimori, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4588.
- “Stannabenzenylpotassium: The First Isolable Tin-Containing Benzene Derivative”, S. Fujimori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17039.

【研究期間と研究経費】

令和元年度—令和5年度
154,700 千円

【ホームページ等】

<http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~tokitohlab/>
tokitoh@boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp



研究課題名 無鉛型高次元ハライドペロブスカイト材料による太陽電池の高効率・高耐久化

桐蔭横浜大学・医用工学部・特任教授 **みやさか つとむ**
宮坂 力

研究課題番号：19H05636 研究者番号：00350687

キーワード：ペロブスカイト、光電変換、太陽電池、鉛フリー

【研究の背景・目的】

ハロゲン化鉛系ペロブスカイトを用いる太陽電池のエネルギー変換効率は24%を超える高効率に届いているが、環境に有害な鉛を用いるために産業の用途は極めて限られる。ペロブスカイトは低い光量に対しても高い電圧と効率を維持できる特長があり、これを活用する産業出口として最も有力なのがIoTに代表される消費者エレクトロニクス用の光電変換素子である。しかし鉛を用いない材料はこの産業において必須となる。そこで本研究は、鉛を含有しない耐久性に優れた環境適応型のペロブスカイト材料を創製し、これを用いる光電変換素子の効率を鉛型のレベル(20%以上)まで高めることを目的とする。鉛に代わる金属を用いる新しいペロブスカイト材料を創製し、光発電の高効率化につなげるために、電荷の等方的移動に有利な三次元構造の結晶構造を安定化させながら、その結晶材料を均一で高い品質をもった薄膜として作製するための製膜技術を構築する。つぎに材料の持つ光物性を高める研究アプローチとして、結晶粒子界面に混入する物理欠陥を徹底的に除去し、電荷の再結合によるエネルギー損失を抑制するための材料改質の基盤技術を構築する。

【研究の方法】

環境適合性の高い金属としてビスマス、スズ、ゲルマニウム、チタン、銀などを鉛に代えて用いるペロブスカイト結晶材料を設計し、その光物性が吸光係数、バンドギャップ値、そして電子構造などの基本特性の点で優れる組成を選び出して、材料の合成と製膜に着手する。図1に示す ABX_3 の基本組成のペロブスカイト格子構造において、特にオール無機の組成からなる三次元結晶に着目し、AサイトカチオンをCs、Ag、Rbなどの無機イオンに置き換え、Bサイトの金属をSn、Bi、In、Tiなどの2価~4価イオンに置き換え、さらにハロゲンをCl/Br混合、Br/I混合系として結晶構造を許容因子の点で安定化させ、耐熱性に優れた結晶薄膜を作製する。また光物性の評価において、蛍光寿命の計測をもとに光励起キャリアの寿命と電荷の再結合などの不効率要因を見積り、光電変換において高効率化の候補となる結晶構造をしぼりこむ。具体的には、Bi系ハロゲン化ペロブスカイトではBiにIn等をドーブし、ハロゲンを混合ハロゲン系とする組成変換を行う。Sn系材料については大気中のSn(II)を安定化させる組成改良としてGe等の2価、3価カチオンのドーブ効果を検討する。Ti系材料についてはTi(IV)を安定化させて不純物の少ない均一な組成を合成する方法を構築する。

ここで製膜には従来の溶液晶析法に加えて真空蒸着法によって化学的非平衡状態における結晶格子の形成を試み、複数の原料を分圧の制御下で蒸着させる技術で高品質の薄膜を形成する(図1)。

無鉛型ペロブスカイト材料の光電変換特性を図2のような薄膜素子を作製して評価する。材料の光物性を改良しエネルギー損失を最小とすることによって、理論的には変換効率の最大値は鉛系の効率を超える値に届く可能性があると考えられる(図2)。

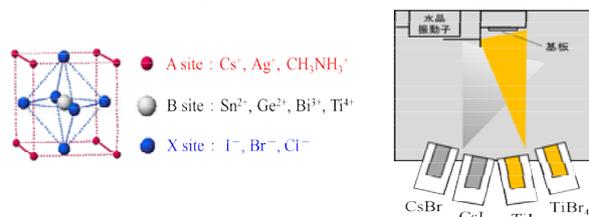


図1 ABX_3 からなるペロブスカイト結晶の構造(左)と多元蒸着法によるハロゲン化CsTi系材料の製膜(右)

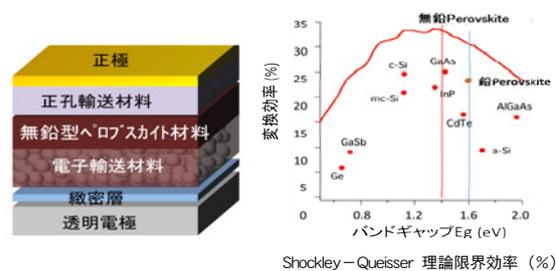


図2 光電変換素子の基本構造(左)と無鉛ペロブスカイト材料の変換効率の理論到達値(右)

【期待される成果と意義】

環境適合性の高い無鉛型組成のペロブスカイト材料を用いて安価でかつ高効率・高耐久性の光電変換素子が得られ、産業実用化が加速する。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, "Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects", *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 3036-3103.
- N. -G. Park, M. Gratzel, and T. Miyasaka, "Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics", Springer International Publishing, **2016**.

【研究期間と研究経費】

令和元年度～令和5年度
151,900千円

【ホームページ等】

<http://www.cc.toin.ac.jp/sc/miyasaka/>