

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 Study on Nano-Composite Syntheses with Mesoporous Media for Energy Conversion

(メソポーラス反応場を用いるナノ複合材料の合成とエネルギー変換に関する研究)

氏名 小島陽広

近年メソポーラス構造に機能性材料を付加した複合材料に関する研究が進められている。代表的な多孔質材料であるゼオライトやメソポーラスシリカは、優れた吸着、貯蔵、担持特性を示す物質として広く利用されてきたが、これらの特性は多孔質材料がもつ微細孔と広大な表面積に基づくものである。この表面積に機能性物質を付加したナノ複合材料は、光触媒や電荷分離などの界面反応に基づくエネルギー変換系への応用に適した構造をもつ。しかし天然に存在する結晶性多孔体の多くは絶縁物であるために、エネルギー変換系への応用は主に触媒分野に限られてきた。機能性の化合物に対して、多孔体に最適な機能（伝導性、誘電性、エネルギー準位）を付与することができれば、エネルギー変換効率の高い機能性ナノ複合材料の構築につなげることができる。本研究ではこれらの応用が可能な手法を構築した。

ナノ粒子の焼結多孔体は、構成粒子を金属、半導体、有機物など豊富な材料から選択することによって、多孔体が有する物性を任意に選択することができる。本研究では金属酸化物ナノ粒子から構成される焼結多孔体をホスト材料として、その内部に金属ハライド系ペロブスカイト化合物( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}, \text{I})_3$ )、もしくは白金触媒を担持したナノ複合材料について検討を進めた。これらの機能性物質とメソポーラス材料の電子エネルギーレベルに着目したナノ複合材料化を行うことにより、エネルギー変換系へ応用することに成功した。

第1章では、多孔質材料と機能性材料をナノメートルスケールで組み合わせた複合材料に関するこれまでの研究と、金属ハライド系ペロブスカイト化合物に関する基礎的物性やその応用に関する報告についてまとめた。

第2章では、可視光吸収を示す臭化鉛系及びヨウ化鉛系ペロブスカイト化合物を多孔質二酸化チタン電極内部で *in situ* 合成し、これを光電極とする湿式太陽電池の分光増感特性と電池性能を評価した。大気中光電子分光測定及び UV-Vis 吸収スペクトルが示す光学吸収端から、ペロブスカイト化合物の価電子帯レベルとエネルギーバンドギャップを決定し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  及び  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の伝導帯下端レベルを、真空準位に対して 2.93 eV と 3.78 eV と評価した。これらのレベルが二酸化チタンの伝導帯下端レベルよりも

高いことから、励起電子移動反応がエネルギー的に起こり得ることを確認した。X線回折法による結晶構造解析の結果から、 $\text{TiO}_2$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ( $\text{X}=\text{Br}$  or  $\text{I}$ )が複合材料を形成していることを示した。SEM像観察の結果から、二酸化チタン粒子上に2-3 nm程の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶粒子が合成されていることを確認した。導電性ガラス基板上に製膜した $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ( $\text{X}=\text{Br}$  or  $\text{I}$ )を光電極とし、白金対極、及び臭素もしくはヨウ素のレドックス対を含む電解液から光電気化学セルを作製して作用スペクトルと電流-電圧特性を測定した。作用スペクトルが示す可視光応答領域はペロブスカイト結晶の吸収波長領域と一致しており、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ で60%、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で40%の外部量子効率を得られたことから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ が二酸化チタンに対する可視光増感剤として機能していることが示された。太陽電池としての性能は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ を増感剤に用いた場合、短絡電流密度( $J_{sc}$ ) $5.6 \text{ mA cm}^{-2}$ 、開放電圧( $V_{oc}$ ) $0.96 \text{ V}$ 、形状因子(FF) $0.59$ となり、エネルギー変換効率(Eff.)は3.1%を与えた。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を増感剤とした場合には $J_{sc}$   $11 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc}$   $0.61 \text{ V}$ 、FF  $0.57$ 、Eff.  $3.81\%$ を示し、高い光電エネルギー変換効率を示す光電気化学セルを構築することに初めて成功している。本章では機能性材料として知られるハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物を多孔体内部で合成する初めての試みを行い、細孔内で合成された化合物の結晶構造や表面モルフォロジーを初めて明らかにした。また、多孔体として酸化チタンを選択することによりペロブスカイト結晶の光増感剤としての機能を初めて見出し、光電変換デバイスへの応用に成功している。

第3章では、前章において形成されたナノメートルサイズの粒子径を持つ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の光学特性を検討するために、酸化アルミニウムナノ粒子より作製した多孔膜内部に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ を合成し、その基礎光学特性を評価した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の合成担持量を前駆体溶液の濃度により制御し $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の拡散反射スペクトルを測定した結果、光学吸収端波長が550nmから360nm付近へシフトした。この短波長側への吸収端シフトは前駆体溶液の低濃度化により顕著に認められた。これは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ がクラスターサイズに近づき、非局在化した分子軌道による光吸収が起きているためであると考えられる。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と酸化物とのエネルギーレベルの相関を検討するために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と異なる伝導帯レベルを有する $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ に着目し、多孔膜内部で合成した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の蛍光スペクトルを測定した。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{ZrO}_2$ を宿主とした場合のみ520nm付近にピークを持つ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ からの高輝度発光が認められた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{ZrO}_2$ の伝導帯レベルは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ よりも高エネルギー側に位置するため、酸化物への励起電子移動反応が抑制され、蛍光放射を示したと考えられる。この強い発光はバルク特性を示すサンプルからは認められず、1wt%の前駆体溶液から作製した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜において最も強い発光強度を示した。低次元構造を有するハロゲン化鉛ペロブスカイトに関する研究は、これまで有機物との間で形成される有機無機複合材料として検討が進められてきた。本研究では、これまで合成が困難であった数ナノメートルサイズの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子を、多孔質アルミナ及びジルコニア膜の細孔内部で合成することに成功し、その基礎光学特性を評価することに初めて成功した。この成果は、低次元系ペロブスカイト化合物の物性評価に大きく貢献することが期待できる。

第4章では、各金属酸化物ナノ粒子で構成したメソポーラス構造内に白金触媒を担持し、色素増感太陽電池の対極としての応用を検討した。はじめに、二酸化チタン多孔質電極に対してヘキサクロロ白金酸を溶解した前駆体溶液を用い、白金を担持した $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 複合材料について、その対極性能を評価した。 $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 膜断面のSEM像観察の結果から、1-2nm程の白金微粒子が酸化チタン粒子上に析出していることを確認した。 $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 膜のXRDパターンからは(111)および(200)に対応する回折ピークが認められた。 $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 対極上における白金触媒から三ヨウ化物イオンへの界面電荷移動抵抗は、交流インピーダンス法によりナイキストプロットを評価することにより行った。その結果、対極側に多孔性を持たせることにより、白金スパッタ平面膜を用いた場合と比較して電解液/対極界面における抵抗成分の減少が確認できた。特に白金から還元を受ける三ヨウ化物イオン濃度が低い場合において効率的に機能することを明らかにした。 $\text{TiO}_2$ に代表される光触媒材料は、白金などの金属を担持することによって酸化還元反応の効率が向上することが知られている。そこで他の金属酸化物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{WO}_3$ 及び $\text{SnO}_2$ についてもメソポーラス電極を作製し、これに白金を担持した複合材料の対極性能についても検討を行った。対極側に励起光が照射されない条件では、それぞれの複合材料の触媒能に大きな差は認められなかった。一方、励起光が照射される条件下では、 $\text{Pt}/\text{WO}_3$ 対極において他の材料より高い電池特性が認められた。紫外域に吸収を持つ他の金属酸化物と異なり、酸化タングステン $460\text{nm}$ 以下の可視光域にまで吸収が及ぶため、高い光触媒作用

により電解液中の三ヨウ化物イオンの還元反応が促進されたと考えられる。この結果より、色素増感太陽電池の対極側の反応に、白金触媒を担持した酸化タングステンが示す光触媒作用が有効であることを初めて見出している。

第5章では本論文の結果を総括した。本研究ではナノ粒子で構成したメソポーラス膜に対して、ハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物及び白金触媒を担持したナノ複合材料と、それを用いたエネルギー変換に関する研究を進めた。これらの機能性材料とメソポーラス構造を作る酸化物のエネルギーレベルに着目した材料設計を行った結果、特にハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物に関しては光増感剤としての機能を初めて報告し、そのナノ結晶が示す高輝度フォトルミネッセンスについても明らかにした。これらの結果は金属酸化物を多孔体として用いる複合材料化とエネルギー変換に関する研究において重要な成果である。