

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小島 陽広

本論文は、酸化チタン等の無機酸化物から作られるメソポーラス（ナノ多孔性）構造体を化学合成の反応場に利用し、この反応場を使ってエネルギー変換の機能を持つ各種の複合材料の薄膜を、平易な自己組織化反応を使って創製し、このように創製したエネルギー変換素子について応用に向けた性能評価を行う研究について述べたものである。本論文では、第一に、メソポーラス構造体が提供するナノ空間と高い表面積が、優れた電子的機能もしくは光機能を有するナノサイズの結晶を迅速な自己組織化によって合成する反応場として適していること、第二に、合成された物質をメソポーラス構造体と複合化することにより、デバイスとしても高い性能を与える材料の創製につながることを示している。本論文の研究成果から、無機増感の原理を用いたものとしてはこれまで最高のエネルギー変換効率を持つ光電変換素子（太陽電池）、色素増感太陽電池用として高い触媒能と電流特性をもつ電極材料、そして、発光素子用の蛍光材料として高い発光強度を持つ新奇の薄膜材料の3種が生まれている。本論文は5つの章から成る。

第1章では、多孔質材料と機能材料（光機能、電子機能）をナノ空間で組み合わせた複合材料に関するこれまでの研究の背景をまとめながら、本研究で扱う金属ハライド系ペロブスカイト化合物とその特徴に着目し、この化合物を扱う研究に着手した目的を述べている。

第2章は、ハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物の結晶を光増感剤として、半導体性を持つメソポーラス酸化チタン（ TiO_2 ）に複合して電極用薄膜材料を作製する方法、ならびに、この薄膜を光電極に用いる光電気化学セルのエネルギー変換特性に関して述べている。一般にメソポーラス構造中に固体材料を被覆・充填することが困難な状況の中で、結晶生成のプレカーサを液体原料に用い、これをスピニング法によって構造中に導入し、短時間の自己組織化反応によってペロブスカイトのナノ結晶を TiO_2 薄膜に担持した。電子分光解析等によって2種のペロブスカイト化合物（臭化鉛系の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、ヨウ化鉛系の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ）の結晶と TiO_2 のエネルギーレベルの相関関係を決定し、ペロブスカイト結晶の担持形態を XRD 及び SEM 観察で調べ、光増感剤としてはたらく可能性を見出した。色素増感太陽電池の方法に従った光電気化学セルを作製し、光電変換の量子効率ならびにエネルギー効率を計測した結果、太陽光に対して3.8%のエネルギー変換効率を達成している。本効率は、量子ドット等の無機増感剤素子を用いる太陽電池としては最も高い効率であり、かつ平易な塗布法によって素子形成ができることも特長であるとしている。

第3章では、前章で作製に成功したナノ結晶粒子 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ について、発光材料としての機能をメソポーラス構造体において引き出すための研究について述べている。ここでは前章の TiO_2 (半導体) に代えて、不導体の Al_2O_3 、 ZrO_2 を構造体に用い、原料プレカーサの濃度と製膜の条件を最適化することで、ナノ結晶のサイズ制御を試みている。結果と

して十分に低濃度の原料から作られるナノサイズの結晶によって、メソポーラス構造体の薄膜上で高輝度の発光特性（蛍光）が得られることを見出した。本成果は、これまで発光能力が確認されたばかりの段階にあったハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物について、発光素子に応用できる高輝度の発光を引き出すことに成功した初めての例であり、かつ、平易な室温、大気下の自己組織化反応によって素材形成ができることが特長である。

第4章は、ナノ結晶に白金粒子を用い、メソポーラス構造体に各種の金属酸化物を用い、白金粒子をヘキサクロロ白金酸を原料として構造体中に複合化する方法と、この方法を最適化して作製する電極基板を色素増感太陽電池の対極に応用した研究の成果を述べている。この応用には白金が持つ電気化学触媒としての活性（電極活性）の評価が重要であることに着目し、交流インピーダンス等の電気化学計測法による解析結果に基づいて、極微量の白金担持（平均1~2 nm サイズ）が有効であること、金属酸化物の中でも酸化タングステン等が高い対極活性をもたらすことを見出した。第2章、第3章の技術と同様な大気下の成膜法によって、従来高効率の色素増感太陽電池に用いられた対極材料（白金蒸着基板等）と同等以上のエネルギー変換効率が得られることも確認している。

第5章では、本論文の総括であり、メソポーラス構造体を *in situ* の反応場に用いたナノ複合材料の作製が、光電子の生成（光発電）、ルミネッセンス、そして触媒機能の発現という目的へ向けて素材創製の優れた手法となることを述べ、この手法が各種の機能性ナノ複合材料の設計にも有用であることを結論している。

以上のように、本論文は、メソポーラス構造体は無機結晶合成の反応場として活用することが、化合物の新たな機能発現に有力な手法となることを示し、この考えに基づいて作製した素子が、エネルギー変換において高い動作特性を示すことを明らかにした。したがって本審査委員会は、博士（学術）の学位を授与するにふさわしいものと認定する。