

Control of nanostructure formation and interface engineering of titanium oxides for highly efficient charge transfer

(高効率電荷移動のための酸化チタンナノ構造形成制御及び界面工学)

第1章 背景

産業革命以降、人類は目覚ましい経済発展とともに、エネルギー消費を増大させてきた^[1]。発展途上国の経済成長に伴い、世界のエネルギー需要は今後も増加すると見込まれている^[2]。エネルギー需要の多くは化石燃料に賄われているが^[3]、化石燃料への依存は資源の有限性、気候変動、地域偏在性による地政学リスクなど様々な課題がある。したがって、再生可能エネルギーをはじめとする化石燃料に頼らないエネルギーが求められている。再生可能エネルギーの中でも太陽光発電は特に成長が大きく、将来的に主要電源になることが期待される^[4]。また、太陽エネルギーを水素などのエネルギーキャリアに変換する光触媒・光電気化学反応も、有望な選択肢として注目されている。そのようなエネルギー変換を担うエネルギー材料の開発は、再生可能エネルギー利用拡大のために重要な課題である。TiO₂は、最も重要なエネルギー材料のひとつであり、色素増感太陽電池やペロブスカイト太陽電池の電子輸送層 (ETL)、ならびに光触媒や光電気化学電極材料として、長年にわたり研究されてきた^[5-7]。しかし TiO₂は安定で汎用性が高い一方で、電荷移動の観点では課題も残る。たとえば、Ti 3d 由来の電子状態は局在しやすく、室温では移動度が十分に高くなりにくい^[8,9]。また、電極や光吸収体など異種材料と組み合わせた際には、界面のエネルギー整合や接触状態によって電荷移動が制限される場合がある。したがって、キャリアの供給・輸送経路・界面電荷移動を同時に意識した材料設計が重要となる。特に、ナノ材料では、表面・界面の寄与が増大するとともに、ドーピングなどのキャリア輸送特性向上のための取り組みが、電子状態だけでなくナノ形状や結晶成長過程へも影響し、より多角的な視点が必要となる^[5]。

そこで、本研究は、エネルギー変換材料として重要な酸化チタン (TiO₂) ナノ材料を対象に、ナノ構造、ドーピング、界面工学を組み合わせた材料設計によって、電荷の生成・輸送・界面移動を効率よく進めるための設計指針を得ることを目的とする。

第2章 TiCl₄処理による Nb ドープ TiO₂ 薄膜の作製とキャリア輸送特性の改善

色素増感太陽電池やペロブスカイト太陽電池では ETL を低温で形成する実用的手法として TiCl₄処理が広く用いられている。TiCl₄処理は 100 °C 未満でも TiO₂層の形成・改質が可能であり、耐熱性に制約のあるフレキシブル基板やロール・to・ロール製造など、今後さらなる展開が期待される低温プロセスに適している。したがって、TiCl₄処理によって形成される TiO₂層の電子物性を精密に制御し、輸送特性を改善すること

は、デバイス性能と信頼性の両面から意義が大きい。そこで本研究では、代表的ドーパントである Nb を導入し、 Ti^{4+} サイト置換による余剰電子付与によってキャリア密度を増加させ、低温形成膜における輸送特性の改善を狙った。合成条件を適切に制御した結果、Nb ドーピングは、通常の TiCl_4 処理で用いられる合成温度 (70 °C) よりもわずかに高い温度 (90 °C) と、HCl の添加による酸性度の上昇が必要であることがわかった。また、ホール効果測定の結果、1% の Nb ドープで、キャリア濃度が 2.26 倍、導電率が 1.78 倍向上したことが確認された。これにより、 TiCl_4 処理という応用指向の低温技術に対しても、ドーピングによる電子物性制御が有効な設計手段となることを示し、ETL 材料としての実装可能性を明確化した。

第 3 章 TiO_2 ナノロッドアレイの Nb ドーピングに対する相依存的形態応答：表面エネルギーと吸着質制御成長の相互作用

基板上に配向成長する TiO_2 ナノロッドアレイは、1 次元構造に由来する光散乱や電子輸送経路の確保といった利点を活かし、色素増感太陽電池をはじめとする光電変換デバイスで有効性が示されてきた。同時に、基板に固定された成長方向のもとで、ナノ結晶が溶液中で連続的に成長・集合していくという形成過程は、酸化チタンの異方性結晶成長を詳細に議論するうえで優れたモデル系となる。粒子分散系とは異なり、成長方向（長軸方向）と側方充填（径方向・配列密度）が同時に制約されるため、表面エネルギー、吸着種、核形成、結晶同士の界面形成（集合）といった要因の相互作用が、形態として顕在化しやすい。本研究では、このナノロッドアレイを「成長方向が固定された異方性ナノ構造のモデル系」と位置付け、ドーピングが成長速度・側方成長・配列密度に与える影響を、ルチルとアナターゼの 2 つの多形間で直接比較した。実験の結果、ルチルでは、わずかな Nb ドープでナノロッドの太さが大きく増加し、長さは減少することが確認された。一方で、TEM による観察では、ナノロッドはより細い針状単結晶の集合体であることがわかり、Nb ドープにより針状単結晶の太さは変化しないことがわかった。つまり、Nb ドープによるナノロッド形状の大きな変化は、針状結晶の集合数が増加したためと考えられる。また、合成溶液中の Cl^- イオンの量を変化させると、未ドープのナノロッドアレイではナノロッドの太さが顕著に減少し、孤立した針状結晶が現れたが、Nb ドープされたナノロッドアレイでは、ナノロッドの太さは減少するものの、孤立した針状結晶は現れなかった。一方で、アナターゼのナノロッドアレイでは、Nb ドープにより、ナノロッド間の空隙がわずかに増加したものの、全体的にルチルほどの変化は生じなかった。簡単な DFT 計算を行ったところ、ルチルでは一部の Ti を Nb へ置換することにより、表面エネルギーの異方性が大きく減少したが、アナターゼでは大きな変化は見られなかった。以上の結果を踏まえると、ナノロッドアレイにおける形状変化は、表面エネルギーの変化を通じて、合成溶液中の吸着種の吸着挙動が変化し、ナノロッドを構成するナノ結晶の集合状態が変化した結果であると考えられる。ドーピング下でのナノ構造変化を定量的に評価するためには、より詳細な検討が必要であるが、本研究では考慮すべき主要な因子を明らかにし、溶液中で合成されるナノ構造 TiO_2 の設計指針を得るための道標を示した。

第4章 CsPbBr₃/TiO₂コアシェルナノファイバーの作製とリガンドフリー界面によるキャリア移動の効率化

太陽電池や光触媒など、キャリア移動が性能を規定する応用では、各材料の固有特性に加えて、異種材料がどのような界面で結合し、電荷がどの経路で移動できるかが決定的に重要である。ペロブスカイト材料である CsPbBr₃は優れた光吸収・励起子特性を有し、近年盛んに研究されている一方、ナノ材料化には一般に有機配位子が用いられ、これがデバイス応用時には界面抵抗の増大や電荷抽出の阻害要因となり得る。そこで本研究では、CsPbBr₃からの電子抽出に適した TiO₂を用いてナノファイバー内にナノ空間を構築し、その内部で CsPbBr₃を in-situ 合成することで、配位子を介さずに CsPbBr₃をナノ材料化し、界面を介したキャリア移動について検討した。実験の結果、電界紡糸法により、中心にナノ空間をもつ酸化チタン中空ナノファイバーが合成された。また、酸化チタン中空ナノファイバーをテンプレートに、中空内部で CsPbBr₃を合成したところ、CsPbBr₃/TiO₂ コアシェルナノファイバーが作製できた。TiO₂内部に合成された CsPbBr₃は外側の TiO₂により光照射の安定性が増加し、さらに、コアシェル構造により界面でのキャリア移動が促進されることが確認された。また、2-メルカプトベンゾチアゾールの光分解に CsPbBr₃/TiO₂ コアシェルナノファイバーを用いたところ、酸化チタン中空ナノファイバーと比較して、1.8 倍高い光触媒活性を示した。

第5章 総括

本研究では、低温薄膜、1D 配列、異種材料界面という 3 つのモデル系を通して、TiO₂ ナノ材料の機能が、材料単体の性質だけでなく、作製プロセスや界面の構築方法によって大きく左右され得ることを整理した。具体的には、TiCl₄処理に基づく低温プロセスにおいても Nb ドーピングが成立し、導電性の向上が得られることを示した。また、基板上に配向成長するナノロッドアレイをモデル系として用い、Nb ドーピングによる形態応答が結晶相（ルチル/アナターゼ）や成長環境に依存して現れる可能性を比較の形で示した。さらに、CsPbBr₃/TiO₂系では、in-situ 合成により配位子を介さない無機界面を形成することで、界面を介した電子移動が促進され、光触媒性能の向上につながることを確認した。以上より、TiO₂材料設計においては、導電性制御、形態制御、界面設計を個別に扱うのではなく、電荷移動の観点から相互に関連づけて検討することが有用であることを示した。今後は、より詳細な実験的・計算的検討を深めることで、エネルギー材料として重要な酸化チタンの普遍的な材料設計指針を見出すことを目指す。

参考文献

1. Ritchie, H.; Rosado, P.; Roser, M. Energy Production and Consumption. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption> (accessed Jan 2026).
2. Agency for Natural Resources and Energy. 令和3年度エネルギーに関する年次報告 第1節 エネルギー需給の概要 . <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2022/html/2-2-1.html> (accessed Jan 2026).
3. International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2024: Pathways for the energy mix. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024/pathways-for-the-energy-mix> (accessed Jan 2026).
4. International Energy Agency (IEA). Renewables 2023: Electricity. <https://www.iea.org/reports/renewables-2023/electricity> (accessed Jan 2026).
5. Noman, M. T.; Ashraf, M. A.; Ali, A. Synthesis and Applications of Nano-TiO₂: A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 3262–3291. DOI: 10.1007/s11356-018-3884-z.
6. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38. DOI: 10.1038/238037a0.
7. Zang, L.; Zhao, C.; Hu, X.; Tao, J.; Chen, S.; Chu, J. Emerging Trends in Electron Transport Layer Development for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells. *Small* **2024**, *20*, 26, 2400807. DOI: 10.1002/sml.202400807.
8. Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 5–8, 53–229. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.

9. De Lile, J. R.; Bahadoran, A.; Zhou, S.; Zhang, J. Polaron in TiO₂ from First-Principles: A Review. *Adv. Theory Simul.* **2022**, 4, 2, 2100244. DOI: 10.1002/adts.202100244.