

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	チオシアン酸イオンを使った有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの機能性発現に向けた構造制御
Title(English)	Structural Control of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites Using Thiocyanate Ion Toward Their Functionalities
著者(和文)	大見拓也
Author(English)	Takuya Ohmi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第294号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:東 正樹,川路 均,笹川 崇男,片瀬 貴義,石川 理史,山本 隆文
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第294号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	大見 拓也	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	東 正樹		教授	石川 理史	准教授
	審査員	川路 均		教授	山本 隆文	特定教授
		笹川 崇男		准教授		
		片瀬 貴義		准教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Structural Control of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites Using Thiocyanate Ion Toward Their Functionalities (チオシアン酸イオンを使った有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの機能性発現に向けた構造制御)」と題して英語で書かれており、Chapter 1 から Chapter 6 の計 6 章から構成されている。以下に各章毎の要点を記す。

“Chapter 1. General Introduction”では有機-無機ハイブリッドペロブスカイト化合物の概要と、その物質探索研究の進展を解説している。分子カチオンや擬ハロゲンの多様性がもたらす多彩なペロブスカイト派生化合物について述べている。最後に本研究の目的とアウトラインを示している。

“Chapter 2. Temperature-Induced Structural Transition in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_{2-x}\text{Br}_x(\text{SCN})_2$ ”では、層状ペロブスカイト  $(\text{MA})_2\text{PbI}_{2-x}\text{Br}_x(\text{SCN})_2$  ( $0 \leq x \leq 1.2$ )における、一次の温度誘起構造相転移について報告している。温度変化その場 X 線回折実験から、相転移は層間に存在する  $\text{MA}^+$ イオンと  $\text{SCN}^-$ イオンのダイナミクスに起因することを明らかにしている。また、過渡光電流測定によって、分子イオンのディスオーダーがキャリアの減少を引き起こすことを明らかにしている。さらに、層間の分子イオンの結合距離が層状ペロブスカイトの熱安定性に関係していることを示している。

“Chapter 3. Thiocyanate-Stabilized Pseudo-Cubic Perovskite  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  from Coincident Columnar Defect Lattices”では、太陽電池材料として優れた特性を持つ  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  ( $\text{FA}^+ = \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ )に  $\text{SCN}^-$ を導入することで得られた、欠陥秩序型ペロブスカイト派生化合物  $\text{FA}_6\text{Pb}_4\text{I}_{13.5}(\text{SCN})_{0.5}$  の結晶構造と機能について報告している。チオシアン酸イオンの導入により、ペロブスカイト格子に  $\text{PbI}$  柱状欠陥秩序が生じ、 $\sqrt{5}a_p \times \sqrt{5}a_p \times a_p$  ( $a_p$  はペロブスカイト基本格子の格子定数) の超格子構造を形成することを明らかにしている。本化合物の存在下において、本来高温相である  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  が低温で結晶化することを明らかにし、そのメカニズムについて結晶構造の観点から論じている。

“Chapter 4.  $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]_4\text{Pb}_2\text{I}_{7.5}(\text{SCN})_{0.5}$ :  $n = 3$  Member of Perovskite Homologous Series

$[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]_{n+1}\text{Pb}_{n-1}\text{I}_{3n-1.5}(\text{SCN})_{0.5}$  with Columnar Defect Orderings”では、酸化物において知られている欠陥秩序型ペロブスカイト構造のアナロジーとして、有機-無機ハイブリッドペロブスカイトで初めて欠陥秩序型ペロブスカイト構造を整理している。新たに合成に成功した  $\text{FA}_4\text{Pb}_2\text{I}_{7.5}(\text{SCN})_{0.5}$  は、 $\text{PbI}$  柱状欠陥がペロブスカイト格子の  $[110]$  方向への面欠陥として配列した層状ペロブスカイト構造をとる。当化合物が、 $\text{FAPbI}_3$ 、 $\text{FA}_6\text{Pb}_4\text{I}_{13.5}(\text{SCN})_{0.5}$  と合わせて、整数  $n$  を用いて欠陥秩序に基づくペロブスカイト派生化合物系列  $\text{FA}_{n+1}\text{Pb}_{n-1}\text{I}_{3n-1.5}(\text{SCN})_{0.5}$  として統一的に整理可能であることを見出している。欠陥量 ( $1/n$ ) が増加するにつれ、バンドギャップが拡大し、 $\text{FA}_4\text{Pb}_2\text{I}_{7.5}(\text{SCN})_{0.5}$  では発光がみられている。また、 $\text{FA}_4\text{Pb}_2\text{I}_{7.5}(\text{SCN})_{0.5}$  をペロブスカイト太陽電池のバッファ層として応用した研究を示している。

“Chapter 5. Synthesis and Properties of New Defect-Ordered Perovskite Homologue with One-Dimensional Framework”では、4 章で提案した欠陥秩序に基づく化合物シリーズに属する、一次元の八面体骨格を持った新規化合物の合成と物性を報告している。得られた化合物は、 $\text{FAPbI}_3$  ペロブスカイト格子に  $1/2$  の鉛欠陥が導入された構造であり、組成式は  $\text{FA}_3\text{PbI}_5$  で表される。 $\text{PbI}$  柱状欠陥と鎖状の  $\text{PbI}_6$  八面体骨格が交互に配列することで、 $2a_p \times 2a_p \times a_p$  の超格子構造を示している。当化合物は、 $\text{FA}_{n+1}\text{Pb}_{n-1}(\text{I}, \text{SCN})_{3n-1}$  における  $n=2$  に対応し、三次元 ( $n=\infty, 5$ )、二次元 ( $n=3$ )、一次元 ( $n=2$ ) と欠陥秩序を利用した無機骨格の次元性制御に成功している。また、次元性制御によるバンドギャップのチューニングを達成している。

“Chapter 6. General Conclusion”では、本論文の総括を示している。

以上を総括するに、チオシアン酸イオンの異方的な結合性に着目した物質設計のもと、新規有機-無機ハイブリッドペロブスカイト化合物の合成、結晶構造、物性を報告したものであり、有機-無機ハイブリッド化合物の物質探索並びに物性制御において重要な知見を得ている。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。