

非鉛系ペロブスカイトナノ結晶を内包した多孔性金属錯体の 創成と CO₂ 分解光触媒への展開

山梨大学 大学院総合研究部附属クリスタル科学研究センター 齋藤典生

Synthesis and Characterization of a New Hybrid Material: Lead-Free Perovskite Nanocrystals
Encapsulated in a Porous Metal Complex for Photocatalytic CO₂ Reduction

Norio Saito

Center for Crystal Science and Technology, University of Yamanashi

This report investigates the *in-situ* synthesis of metal halide perovskite nanocrystals (NCs) encapsulated within metal-organic frameworks (MOFs) for the development of highly efficient and stable solid-state photocatalysts for CO₂ reduction. Using ZIF-7 and ZIF-9 as host matrices, lead-based (MAPbX₃) and lead-free (MA₃Bi₂I₉) perovskites were successfully hybridized via liquid- and solid-phase reactions, respectively. Structural analyses, including STEM-EDX and XRD, confirmed the uniform hybridization of the NCs within the MOF matrices and revealed significantly enhanced atmospheric stability compared to pristine perovskites. Furthermore, density functional theory (DFT) calculations revealed a favorable band alignment at the MA₃Bi₂I₉/ZIF-9 interface, which would promote efficient spatial charge separation. These findings indicate that hybridizing perovskite NCs within MOF is an effectively strategy for enhancing the stability of perovskites, providing a promising structural design for potential photocatalytic applications.

1. はじめに

近年、結晶を構成する原子やイオンを錯体やクラスターなどの分子性ユニットに置き換えた「有機無機ハイブリッド材料」が無機材料研究の世界的潮流となっている。これらの分子性ユニットは、組成や幾何学形状をテーラーメイドに設計でき、配位結合や水素結合など指向性を有する結合を介して集積させることで、結晶構造のトポロジーや異方性、次元性を自在に制御できる。さらに、結晶中の結合が可逆的であるため、溶解・再析出やイオン交換など溶液プロセスを介した温和な条件での構造変調や、異種材料の複合化が容易である。

筆者らは、このハイブリッド材料の代表格であり、高い光吸収特性と長寿命な励起子を持つハロゲン化金属ペロブスカイトナノ結晶（以下、ペロブスカイト NC）を用いた光電子材料の研究開発に注力してきた。ペロブスカイト NC は光電子分野で有望な反面、表面欠陥による励起状態の失活や、熱・湿潤環境・極性溶媒に対する低い耐久性が課題であった。これに対し、筆者らは独自の配位子合成や表面修飾プロセスにより、本来分解しやすい水や極性溶媒中でも安定分散し、優れた光学特性を発揮するペロブスカイト NC の作製技術を確認している^{1,2)}。

本研究ではこの成果を基盤とし、ペロブスカイト NC に触媒活性・高反応面積・再利用性といった機能性を付与し、可視光駆動かつ高量子収率な新規固体光触媒へと展開することを目指した。これを実現するため、ペロブスカイト NC を複合化するホスト材料として多孔性金属錯体（MOF）に着目し、MOF の細孔空間を活用したペロブスカイト NC の *in-situ* 合成を行うことで、CO₂ の光還元をターゲットとした新規固体光触媒の創成を試みた。また、

ペロブスカイト NC は鉛含有組成が優れた光電子特性を示す一方で、その高い毒性が実用上の課題となる。そこで本研究は環境負荷の低減も見据え、鉛代替元素として期待される Bi を構成元素に含む非鉛系の合成にも着手し、MOF との複合化反応を検討した。本報告では、作製したペロブスカイト NC@MOF 複合体について化学組成やナノ構造の分析・評価を中心に行い、触媒応用に適した構造組成を実現するための合成条件の確立、および材料設計指針を構築することを目的とした。

2. 実験方法

本報告では、メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+ = \text{MA}^+$) を用いたペロブスカイト (MAPbX_3 および $\text{MA}_2\text{Bi}_3\text{X}_9$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) に着目し、これらとベンゾイミダゾール配位子に用いた MOF である ZIF-7 (中心金属 Zn) および ZIF-9 (中心金属 Co) との複合化反応を試みた。合成においては、イオン交換法を用いて Pb もしくは Bi を構造中に導入した ZIF を合成し、それを前駆体に用いて液相法もしくは固相法によるペロブスカイトの *in-situ* 合成を検討した。具体的には、既往の手法で合成した ZIF 粉末 (0.25 g) を、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ または BiI_3 を溶解した N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液 (10 mL) に添加し、室温で 3 h 撹拌した。得られた固体を濾過で回収した後、真空乾燥させることで、ペロブスカイトの B サイトイオン (Pb^{2+} または Bi^{3+}) を ZIF の構造中に導入した。次いで、Pb 系組成については、Pb 導入 ZIF (0.1 g) を MAX (0.15 mmol/mL)、オレイン酸 (0.1 mL) およびオレイルアミン (0.02 mL) を溶解した 2-プロパノール溶液中に浸漬・撹拌し、液相中での結晶化によるナノ結晶生成を行った。一方、Bi 系組成の場合は、Bi 導入 ZIF (0.1 g) と MAI (30 mg) をポリプロピレン製 2.0 mL マイクロチューブに添加し、ビーズ式粉碎機を用いて混合・粉碎処理 (4000 rpm, 90 秒 × 10 サイクル) を行い、固相法での合成を試みた。作製した複合材料は、粉末 X 線回折 (XRD)、エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX) 付走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線光電子分光 (XPS)、紫外可視分光光度測定 (UV-vis) により評価した。また、密度汎関数 (DFT) 法に基づく第一原理計算ソフトウェア Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) ³⁾ を用いて、ZIF およびペロブスカイトの第一原理バンド計算を行った。

3. 結果と考察

3.1 第一原理計算を用いたペロブスカイト/ZIF 界面のバンドアライメントの予測

まず、結晶のバルクおよびスラブモデルのバンド構造計算を行い、そのデータを用いて複合材料界面におけるバンドアライメントの予測を試みた。MOF におけるバンド構造計算は、文献 ⁴⁾ の手法を用い、結晶格子に存在する細孔中心の静電ポテンシャルを基準としてエネルギー準位を求めた。また、*d* 電子のスピンの向きは系の全エネルギーが最小となるように最適化を行った。カットオフエネルギーは 600 eV とし、Monkhorst-Pack 法 ⁵⁾ による *k* 点サンプリングは $2 \times 2 \times 2$ とした。また、*d* 電子の強い電子相関を再現するため、HSE06 汎関数 ⁶⁾ およびトータルエネルギーに Hubbard の *U* 項を追加した DFT+*U* 法 ⁷⁾ を用いた。最適な計算条件を決定するため、XPS を用いて価電子帯スペクトルを測定し、そのスペクトル形状を DFT 計算から求めた重みづけ投影状態密度 (PDOS) と比較した (Figure 1)。その結果、ZIF の価電子構造を再現する最適な *U* 値は ZIF-7 で 6.0 eV、ZIF-9 で 2.0 eV と求まった。

$\text{MA}_2\text{Bi}_3\text{X}_9$ の DFT 計算については、 $\text{X} = \text{Cl, Br}$ において空間群 $P\bar{3}1m$ 、 $\text{X} = \text{I}$ において空間群 $P6_3/mmc$ を用いた ^{8,9)}。これらの組成について、図 2a に示す 001 面が露出したスラブモデルを作成した。MA 分子は双極子モーメントを持ち、その配向によって系全体の全エネルギー

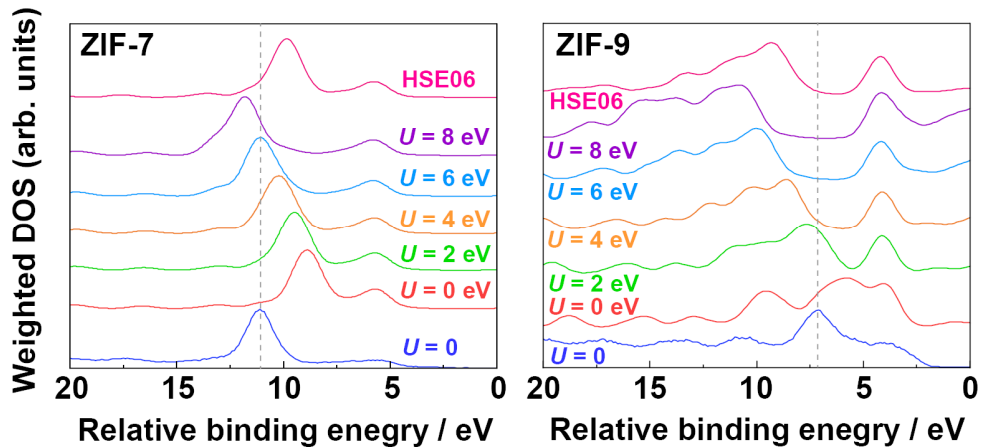


Figure 1 Comparison between the experimental X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) valence band spectra and the weighted density of states (DOS) of ZIF-7 and ZIF-9, calculated using the HSE06 functional and DFT+ U scheme with PBEsol functional and various Hubbard U values.

が変化するため、本計算モデルでは室温での構造として報告されているモデル⁹⁾を採用した。また、本計算ではスラブモデルの層数を $1 \times 1 \times 3$ スーパーセルとし、終端組成は MAX 層とした (Figure 2a)。得られた真空準位とバルクの静電ポテンシャル、価電子帯、および伝導帯の位置からバンド準位を算出した¹⁰⁾。

特に進捗があった $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ のバンド計算結果について、PDOS および e - k プロットを Figure 2b,c に、ZIF 系 MOF とのバンド準位の比較を Figure 2d に示す。 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ は、 MAPbX_3 と比較して価電子帯上端 (VBM) における B サイト金属元素の寄与が低く、 e - k プロットにおけるバンド分散も比較的小さい。また、VBM が MAPbX_3 と比較して 1.0 eV 以上深い準位に位置する。 CO_2 の還元能の観点では、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ は単独で CO_2 還元と水の酸化反応の双方を駆動し得るポテンシャルを有することが示唆された。

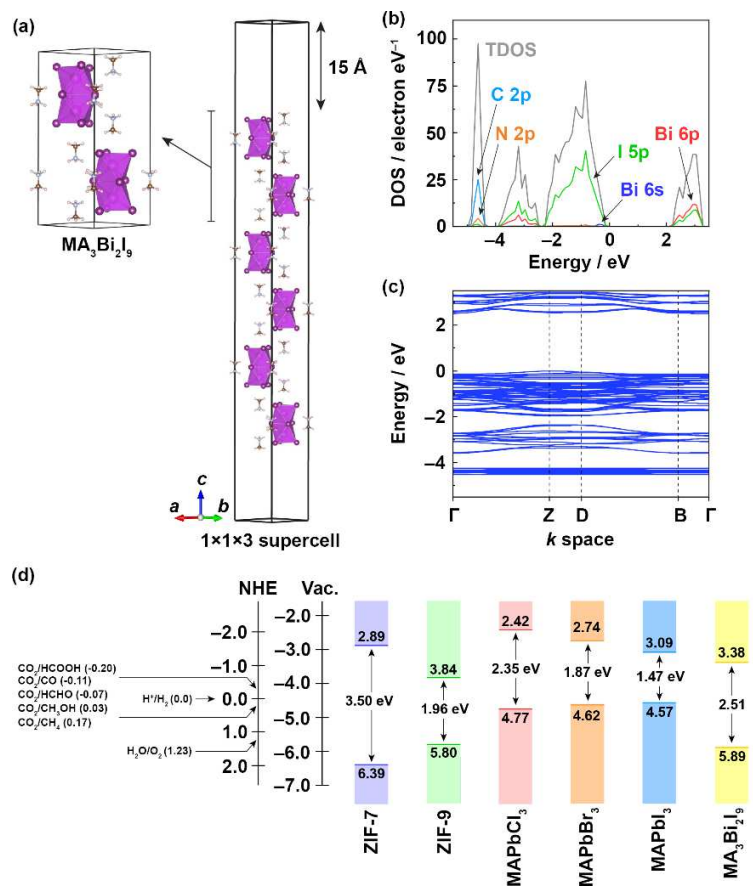


Figure 2 (a) Unit cell and supercell of $1 \times 1 \times 3$ $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ used for the slab calculations. (b) Projected density of states (PDOSs) and (c) calculated electronic band structure (e - k plot) of $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. (d) Band alignment diagram comparing ZIFs with the MAPbX_3 and $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskites.

MA₃Bi₂I₉ の電子構造を踏まえ、ZIF との複合化によるバンド構造について考察する。**Figure 2d** に示すように、ZIF-7 および ZIF-9 の伝導帯下端 (CBM) は真空準位で各々 -2.89 eV, -3.84 eV に位置しており、ZIF 単独でも CO₂ 還元を駆動するのに十分な還元準位をもつ。MA₃Bi₂I₉ と ZIF-7 を複合化した場合、MA₃Bi₂I₉ は ZIF-7 のバンドギャップ内に内包される Type-I 型のバンドアライメントを形成すると推察される。この場合、光励起で生じた電子と正孔は共に MA₃Bi₂I₉ 側に移動・蓄積するため、キャリアの再結合が促進され、触媒効率が低下する懸念が考えられる。一方、MA₃Bi₂I₉ と ZIF-9 との界面においては、VBM が極めて接近したアライメントを形成すると予想される。MA₃Bi₂I₉ の CBM が ZIF-9 よりも浅いエネルギー準位に位置するため、MA₃Bi₂I₉ で生成した光励起電子は ZIF-9 側へ移動する。正孔は、エネルギー準位的にやや浅い ZIF-9 側が安定ではあるものの、その準位差 (0.09 eV) が小さいため、MA₃Bi₂I₉ 側にも留まる可能性が考えられる。ZIF と MA₃Bi₂I₉ で空間的電荷分離が生じる場合、細孔による CO₂ 吸着が期待できる ZIF 側で CO₂ の還元反応、MA₃Bi₂I₉ 側で犠牲剤の酸化反応を効率的に進行できる可能性が考えられる。

3.2 液相法を用いた MAPbX₃ ナノ結晶の複合化反応

合成した ZIF-7 および ZIF-9 の粉末は、それぞれ白色および紫色を呈しており、XRD 測定から目的の結晶構造をもつ単相であることを確認した。Pb 導入 ZIF-7 について、Co・Zn K 端および Pb L₃ 端の XANES および EXAFS 測定 (SPRING-8@BL01B1 にて測定) を行い、各金属イオンの価数および配位環境を分析した。XANES スペクトルから導入された Pb の価数は 2 価であることを確認した。また、EXAFS 振動から得られた動径分布関数からは、酸素または窒素に帰属される第一配位圏の散乱ピークが観測された。赤外分光 (FT-IR) 測定において酢酸イオンのピークが観測されないことから、Pb への配位元素は窒素であり、イオン交換反応によって ZIF 骨格の中心金属と置換され、イミダゾール環の窒素と配位結合を形成していると考えられる。

Pb 導入 ZIF を MAX を溶解した 2-ブタノールに浸漬・攪拌し、ゲスト材料の結晶化反応を試みた。ろ過・真空乾燥にて回収した固体の XRD 測定 (**Figure 3a**) では、ホスト材料由来の回折パターンに加えて MAPbX₃ に帰属される回折ピークが生じ、MAPbX₃ の結晶化が確認された。作製した MAPbX₃@ZIF-7 複合材料の UV-vis 拡散反射測定 (**Figure**

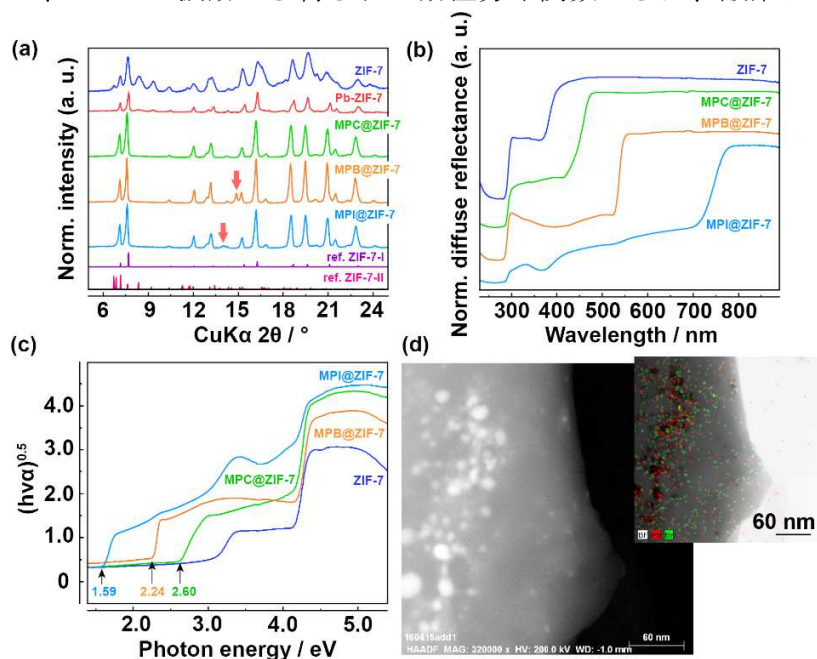


Figure 3 (a) Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of MAPbX₃@ZIF-7. (b) Ultraviolet-visible (UV-vis) diffuse reflectance spectra of MAPbX₃@ZIF-7 and (c) the corresponding Tauc plots. (d) Scanning transmission electron microscopy (STEM) image and energy-dispersive X-ray (EDX) elemental mapping of MAPbBr₃@ZIF-7. The arrow in (a) indicates the 110 diffraction peak corresponding to MAPbX₃.

3b) からは、ハロゲン組成に応じて 1.6–2.6 eV 付近にかけて急激な吸収の立ち上がりが確認された。また、MAPbBr₃@ZIF-7 の TEM/STEM 分析 (Figure 3c) により、平均粒径 3.2±0.8 nm の MAPbBr₃ ナノ結晶が ZIF-7 の表面あるいは内部に高密度に分散していることがわかった。本プロセスにおいては、アルコール溶媒中で Pb²⁺ イオンに X⁻ アニオンが作用することで [PbX₃] 錯体が優先的に形成され、さらにアルコール溶媒への溶解度が低い MAPbX₃ が核生成・析出したと推察される。

3.3 固相法を用いた MA₃Bi₂I₉ の複合化反応

Bi 導入 ZIF-7 と MAI の混合粉を混合・粉砕処理したところ、サンプルが白色から赤褐色に変化した。粉砕処理後のサンプルの XRD パターンを Figure 4a に示す。無機結晶構造データベース (ICSD) に登録されている回折パターンと比較したところ、101 や 204 など MA₃Bi₂I₉ の主要な回折線と混合・粉砕処理後に生じたピークの 2θ や強度がほぼ一致していた。また、MAI に帰属されるピークは観測されなかった。これらのことから、混合・粉砕処理によって、MAI が ZIF-7 中に導入した Bi とメカノケミカル的に反応し、MA₃Bi₂I₉ が生成されたことを確認できた。得られた複合材料の UV-vis 測定を行ったところ (Figure 4b)、ZIF-7 は可視光領域で光吸収を示さないのに対して、混合・粉砕処理後は波長 615 nm 付近に大きな吸収端を示した。Tauc プロットから算出したバンドギャップは 2.0 eV であった (Figure 4c)。

反射電子像モードの EDX-SEM を用いてサンプルの形状および元素分布を測定した結果、混合・粉砕処理のサンプルは、粒径 1 μm 以下の粒子が多数凝集した宿主材料の表面に、

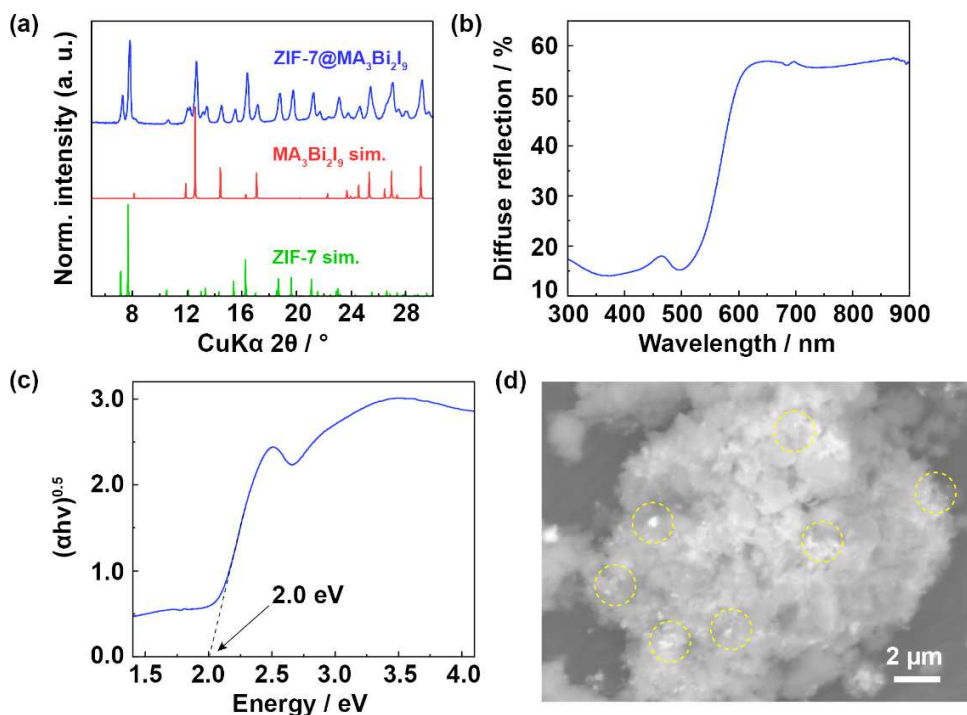


Figure 4 (a) Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns and (b) ultraviolet-visible (UV-vis) diffuse reflectance spectra of MA₃Bi₂I₉@ZIF-7. (c) The corresponding Tauc plots. (d) Scanning electron microscopy (SEM) image of MA₃Bi₂I₉@ZIF-7 observed in backscattered electron (BSE) mode, where the circles indicate high-contrast spots corresponding to MA₃Bi₂I₉ nanocrystals.

微小な高輝度スポットが多数存在することが観察された (**Figure 4d**)。構成元素の原子番号の違いから、この高輝度スポットは $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 由来だと推定される。さらに EDX による元素マッピング測定の結果、Bi と I が均一に分布しており、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ が ZIF マトリックス中に均一分布していることが示唆された。本複合材料は大気中で数か月間保管しても XRD パターンに変化が見られなかった。通常、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ は大気中で容易に分解することが知られているため、ZIF との複合化によって大気安定性が向上したと言える。

4. 結論と今後の展望

本研究を通じて、Pb および Bi を導入した ZIF 系 MOF を前駆体として用い、液相法および固相法を適用することで、ハロゲン化金属ペロブスカイトナノ結晶を内包した新規複合材料を作製できることを明らかにした。液相法で合成した $\text{MAPbX}_3@ZIF$ については、平均粒径 $3.2 \pm 0.8 \text{ nm}$ のナノ結晶として析出し、ハロゲン組成の変調によりバンドギャップを自在に制御できることを確認した。一方、非鉛系の $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ は、液相中では溶解度や Bi^{3+} の錯形成能の観点から結晶化が困難であったものの、固相メカノケミカル反応を適用することで複合化に成功した。作製した $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9@ZIF$ 複合材料は 2.0 eV 付近にペロブスカイト特有の光吸収端を示し、EDX 元素マッピングの結果から、ホストである ZIF 中に均一に分散・複合化していることが示唆された。さらに、大気中で数か月以上保持しても XRD パターンが維持されたことから、ハロゲン化物ペロブスカイトの課題である大気・湿潤安定性を、MOF との複合化により改善できることが示唆された。さらに本研究では、DFT 計算による電子構造の解析から、本複合材料のバンド構造を明らかにした。非鉛系 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ は鉛系 MAPbX_3 に比べて深い VBM を有し、単独で CO_2 還元と水の酸化の両方を駆動し得るポテンシャルをもつ。加えて、ZIF (特に ZIF-9) との複合界面においては、光励起された電子が ZIF 側へ移動するバンドアライメントが形成されると考えられる。これにより、ZIF の細孔による CO_2 の吸着効果を活かした還元反応の促進が期待できる。現在、作製した $\text{MAPbX}_3@ZIF$ および $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9@ZIF$ 複合材料について、 CO_2 還元を中心とした固体光触媒への適用を進めている。今後は触媒反応条件の最適化を図り、本複合材料における光触媒活性の実証、ならびに高効率かつ安定な新規光触媒の実現を目指していく。

5. 派生した研究成果

本研究の知見を展開し、 Pb^{2+} イオンを導入した層状ケイ酸塩をホスト材料に用いた複合材料の作製にも着手し、ケニヤアイトの層間に MAPbX_3 ナノ結晶を結晶化させることに成功した。作製した複合材料は、狭線幅な発光スペクトルと優れた発光量子収率を示すとともに、層間への閉じ込め効果により、水やアルコールといった極性溶媒中における安定性の大幅な向上を示した。本研究成果は、以下の通り学術論文として報告している (N. Saito et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2025, 17, 55232)。

6. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

7. 参考文献

- 1) N. Saito, A. Urayama, M. Ikezawa, Y. Kondo, *Adv. Mater. Interfaces*, 9, 2270023 (2022).
- 2) D. Lu, A. Urayama, N. Saito, *Colloids Surf. A*, 648, 129345 (2022).
- 3) G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54, 11169 (1996).

- 4) K. T. Butler, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Am. Chem. Soc., 136, 2703 (2014).
- 5) H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B, 13, 5188 (1976).
- 6) A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys., 125, 224106 (2006).
- 7) V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B, 44, 943 (1991).
- 8) H. Ishihara, K. Watanabe, A. Iwata, K. Yamada, Y. Kinoshita, T. Okuda, V. G. Krishnan, S.-Q. Dou, A. Weiss, Z. Naturforsch., 47a, 65 (1992).
- 9) K. Eckhardt, V. Bon, J. Getzschmann, J. Grothe, F. M. Wisser, S. Kaskel, Chem. Commun., 52, 3058 (2016).
- 10) F. Oba, Y. Kumagai, Appl. Phys. Express, 11, 060101 (2018).