

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ローンペア電子を有する元素を基盤とした可視光応答型複合アニオン化合物の創製
Title(English)	
著者(和文)	中村将志
Author(English)	Masashi Nakamura
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11725号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,八島 正知,松石 聡,清水 亮太
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11725号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

ローンペア電子を有する元素を基盤とした 可視光応答型複合アニオン化合物の創製

中村将志 (主指導教員 前田 和彦、副指導教員 石谷 治)

【序論】

酸化物は人類にとって最も身近な無機化合物の一つであり、様々な用途で我々の暮らしに利用されてきた。現代では電池材料、触媒材料、電子材料、顔料、フィラーなどの工業用途だけでなく、医療や農業分野においても欠かせない材料となっている。これまでに数多くの酸化物が報告されているが、基本的に単一のアニオンである酸素とカチオンとの組合せからなり、構成元素により結晶構造が決定される部分が大きく、材料設計には大きな制約があった。近年、同一結晶中に2種類以上のアニオンを含む複合アニオン化合物が材料設計の自由度を顕著に向上する手法として注目され、盛んに研究されている。複数のアニオンを導入することで結晶場、配位構造、対称性、結合性等に影響を与え、単一アニオン化合物では実現できない構造や特性が得られる。触媒や顔料への応用を指向した可視光吸収材料の開発においては、ローンペア電子を有する元素を用いて複合アニオン化することにより、これまでの常識にとらわれないメカニズムでバンドギャップの狭窄化を行うことができ、可視光吸収材料の新たな合成手法の指針となりうる可能性が近年の研究で示唆されている。しかし、ローンペア電子を利用した可視光応答型複合アニオン化合物の合成に関する報告は現状で少なく、結晶構造と可視光吸収特性やバンド構造の関連性に関する知見は十分であるとはいえない。本研究では、ローンペア電子を有する元素に着目し、これを基盤とした新たな可視光応答型複合アニオン化合物を合成し、光吸収特性と結晶構造、バンド構造を関連付けて調査することによって、これらの関連性に関する知見を深めることを目指した。また得られた知見から、長波長の可視光吸収を発現する材料の設計方針を定め、新たな可視光吸収材料の創製を目指した。

【結果と考察】

1. 鉛系酸ハロゲン化物アパタイト $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)の合成と光吸収特性・バンド構造の解明

まず、鉛系酸ハロゲン化物アパタイト、 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)を合成し、調査を行った。このうちの一部は天然鉱物としても存在する一般的な物質であるが、合成アパタイトについての光吸収特性や、それと紐づいたバンド構造に関する研究はほとんど行われていなかった。そこで、本研究では簡便な液相法を用いて合成を行い、ハロゲン元素の違いによる光吸収特性やバンド構造について系統的に調査を行った。その結果、 $\text{X} = \text{F}, \text{Br}$ サンプルの価電子帯上端(VBM)は、いずれも O-2p 軌道が支配的となっており、バンドギャップはハロゲン原子番号にかかわらず一定であった。一方で、 $\text{X} = \text{I}$ サンプルは、VBM において O-2p 軌道よりも I-5p 軌道が支配的となったことでバンドギャップが大幅に縮小した。ハロゲン原子番号増加に伴う段階的なバンドギャップは生じず、特徴的なバンドギャップ変化の傾向が確認された。また、 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{X}$ における比較的小さいバンドギャップは、 Pb^{2+} の存在によって伝導帯が広がった結果、CBM が正電位側へシフトしたことによってもたらされていることが明らかになった。さらにヨウ素体は可視光に応答する光電変換能を有しており、簡便な手法で合成できる新たな光吸収材料となりうることを見出した。一方で、アパタイトのようにアニオンごとに明確なサイトがあるホストでは、ハロゲン種が変化しても鉛と酸素の相互作用はほとんど変化しないことを明らかにした。この結果を踏まえ、ローンペア電子と複合アニオン化を組み合わせることによって新たな可視光吸収材料を得るための設計方針を明確化した。

2. スズ系ペロブスカイト型酸水素化物 H^- ドープ $\text{BaSn}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ の合成と光吸収特性・バンド構造の解明

次に、上記の設計方針を踏まえ、長波長の可視光吸収を示すスズ系ペロブスカイト型酸水素化物、ヒドリド(H^-)ドープ $\text{BaSn}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ を合成した。これまで、 H^- ドープ

によるバンド制御は容易でないため、光機能材料としての知見はほとんどなかった。また、典型元素から構成された酸化物に対する H⁻ドーピングの例はこれまでに報告されていない。本手法では、Sn⁴⁺含有酸化物中の O²⁻の一部を H⁻で置換することにより Sn²⁺を生成し、可視光吸収を発現する合成手法を新規に開拓した。この材料はこれまでに報告された Sn²⁺ベースの化合物よりも長波長の可視光を吸収した。バンド構造の調査を行った結果、価電子帯上部に Sn²⁺に由来する局在準位が新たに生成していることを確認し、可視光吸収はこの準位から伝導帯への電子遷移に起因すると判明した。さらに、この材料は可視光に応答することが見出されたことから、H⁻ドーピングにより結晶内に Sn²⁺を生成することで可視光吸収を発現する本手法は、可視光応答型光電変換材料の新規合成方法として有望なアプローチとなりうることが示された。

3. スズ系ペロブスカイト型酸水素化物 H⁻ドーピング A_{0.7}Sn_{0.3}O_{3-δ} (A = Ba, Ba_{0.5}Sr_{0.5}, Sr)の合成と光吸収特性・バンド構造の解明

次に、H⁻ドーピング BaSn_{0.7}Y_{0.3}O_{3-δ}ペロブスカイトの A サイト元素を Ba 以外に Ba_{0.5}Sr_{0.5}、Sr へと置換した材料の合成を試み、それぞれの光吸収特性、バンド構造の評価を行った。その結果、A サイト元素の種類によらずバンドギャップはほぼ不変であることが見出された。A サイト元素の原子番号増加に伴い伝導帯は負電位側へシフトするが、Sn²⁺に由来する局在準位もそれに追従して同程度シフトすることが原因であると判明した。A サイト置換サンプルはいずれも長可視光に応答することも確認した。加えて、明瞭な可視光吸収を有するサンプルを得るためには前駆体調製において Y³⁺ドーピングを確実に行うことが不可欠であることや、元素分散性の高い錯体重合法を用いることで、固相法と比較して前駆体酸化物の合成温度の低下に寄与するだけでなく、H⁻ドーピング後のサンプルにおいて格子欠陥に由来する吸収が抑制されることを見出し、本手法を用いて可視光吸収材料を合成するための設計指針の構築に成功した。