

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	中村 将志		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	前田 和彦	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	石谷 治	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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はない。よって、これらの知見を深め、長波長の可視光吸収を発現する材料の設計方針を明確にすることが重要である。

そこで、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。

まず、鉛系酸ハロゲン化物アパタイト、 $Pb_5(VO_4)_3X$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) 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、光吸収特性や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、ヨウ素体のみ可視光吸収を発現し、価電子帯上端において  $I-5p$  軌道が支配的となることに起因することが判明した。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可視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で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。

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ズズ系ペロブスカイト型酸水素化物、ヒドリド( $H^-$ )ドーブ  $BaSn_{0.7}Y_{0.3}O_{3.6}$  を合成した。これまで、 $H^-$ ドーブ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  $H^-$ ドーブの例はこれまでに報告されていない。本手法では、 $Sn^{4+}$ 含有酸化物中の  $O^{2-}$ の一部を  $H^-$ で置換することにより  $Sn^{2+}$ 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  $Sn^{2+}$ 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  $Sn^{2+}$ 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。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、 $H^-$ ドーブにより結晶内に  $Sn^{2+}$ 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を示された。

さらに、この可視光吸収発現手法を発展させ、 $H^-$ ドーブ  $BaSn_{0.7}Y_{0.3}O_{3.6}$ 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、 $Sn^{2+}$ 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反応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  $Y^{3+}$ ドーピングを確実にする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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	中村 将志		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	前田 和彦	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	石谷 治	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Mixed anion compounds, which contain more than two anions in the same crystal, have attracted attention as new materials having useful functionalities. For the development of visible light absorbing materials, it has been reported that the use of the elements which have stereoactive lone pair electrons (e.g.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) in mixed-anion compounds can narrow band gaps by the unconventional mechanisms. However, there are not only few reports on their synthesis, but also the relationship between crystal structures, visible light absorption properties, and band structures has not been sufficiently understood. In this thesis, novel visible light responsive mixed-anion compounds which contain the elements possessing lone pair electrons were synthesized and their light absorption properties and band structures were evaluated.

In Chapter 1, the importance and overview of this study were explained, based on the background of the research.

In Chapter 2, lead-based oxyhalide apatites,  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) were synthesized by a facile solution phase method. Although some of these materials are so common as to be found as natural minerals, their light absorption properties and band structures have been scarcely studied. Visible light absorption was observed only for  $\text{X} = \text{I}$  specimen, which was due to the predominance of the I-5p orbitals rather than the O-2p orbitals at the valence band maximum.  $\text{X} = \text{I}$  specimen was also found to possess a photoelectric conversion ability that responds to visible light.

In Chapter 3, a tin-based perovskite oxyhydride,  $\text{H}^-$ -doped  $\text{BaSn}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , which exhibits long-wavelength visible light absorption up to 600 nm were synthesized. This is a novel synthetic method wherein  $\text{Sn}^{2+}$  is generated by  $\text{H}^-$  substitution for a part of  $\text{O}^{2-}$  in  $\text{Sn}^{4+}$ -containing oxides, which leads to band gap decrease.

In Chapter 4, the A-site element substituents,  $\text{H}^-$ -doped  $\text{ASn}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}, \text{Sr}$ ), were synthesized. It was also confirmed that the band gaps are almost the same regardless of the A-site element, and all of those responded to long-wavelength visible light.

In Chapter 5, the achievements of this thesis are summarized and future prospects are described.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).