

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)	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		中村 将志	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	前田 和彦	准教授	審査員	清水 亮太	准教授	
	審査員	石谷 治	教授				
		八島 正知	教授				
		松石 聡	准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、全5章構成となっている。

第1章「序論」では、本研究の背景と目的について述べている。太陽光の有効利用の観点からも有用である可視光吸収材料の開発においては、酸化物に対して酸素よりも電気陰性度の小さいハロゲン等の元素の導入(複合アニオン化)や、Pb(II)およびSn(II)等の最外殻s軌道に2つの電子(ローンペア電子)を含む酸化物が利用されてきたことを述べている。近年は、これらの組み合わせにより、金属と酸素の距離を短縮させることでバンドギャップの狭帯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が、報告例はまだ少なく、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ことを指摘している。また、以上の背景を踏まえ、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の重要性を述べている。

第2章「鉛系アパタイト型酸ハロゲン化物 $Pb_5(VO_4)_3X$ ($X = F, Cl, Br, I$)の合成と光吸収特性・バンド構造の解明」では、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い $Pb_5(VO_4)_3X$ について、ハロゲン元素の違いによる光吸収特性やバンド構造を系統的に調査している。その結果、ヨウ素体のみ価電子帯上端においてI-5p軌道が支配的となることで可視光吸収を発現することを明らかにしており、ヨウ素体は簡便な手法で合成できる新たな可視光応答型光電変換材料となりうることも見出している。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が明らかとしている。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ている。

第3章「スズ系ペロブスカイト型酸水素化物 H-ドープ $BaSn_{0.7}Y_{0.3}O_{3-\delta}$ の合成と光吸収特性・バンド構造の解明」では、第2章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 $BaSn_{0.7}Y_{0.3}O_{3-\delta}$ を合成している。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く、典型元素から構成された酸化物に対するH-ドープの例はこれまでに報告されていないことを述べている。本手法では、 Sn^{4+} 含有酸化物に酸素空孔を導入した上で 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することに成功している。また、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吸収を示している。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明らかにしている。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-ドープにより結晶内に 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と述べられている。

第4章「スズ系ペロブスカイト型酸水素化物 H-ドープ $ASn_{0.7}Y_{0.3}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Ba_{0.5}Sr_{0.5}, Sr$)の合成と光吸収特性・バンド構造の解明」では、第3章の設計手法を発展させ、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ている。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り、いずれも長波長の可視光にตอบสนองが見出されている。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明らかにされている。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ており、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ている。

第5章「結言」では、本研究の成果を総括し、今後の展望について述べられている。

以上を要約すると、本論文では、ローンペア電子を有する元素と複合アニオン化の組み合わせによって可視光吸収を発現するための設計方針を明確化し、実際に長波長可視光を吸収、応答する新たなスズ系複合アニオン化合物の設計指針構築に成功している。また、得られたH-ドープ $\text{ASn}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ($A = \text{Ba}, \text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}, \text{Sr}$)は、安価で低毒性なスズをベースとした新たな鉛フリー可視光吸収材料としても有望である。以上の成果は、理学上貢献するところが大きく、よって本論文は、博士(理学)論文として十分に価値あるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。