

京都大学	博士 (工学)	氏名	国 奥 広 伸
論文題目	Development of Bismuth-based Oxyhalide and Chalcogenide Semiconductors for Solar Energy Conversion Systems (太陽光エネルギー変換系のためのビスマス系オキシハライド及びカルコハライド半導体の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、太陽光エネルギーを化学エネルギーまたは電気エネルギーへと変換するためのビスマス系オキシハライド及びカルコハライド半導体材料の開発を目的とし、可視光を吸収し水を水素と酸素へと安定に分解可能な光触媒用材料、および可視光全領域から近赤外領域まで広範囲の光を電気エネルギーへと変換可能な太陽電池用材料の開発に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。論文は序論および5章で構成されている。</p> <p>第1章では、層状ビスマスオキシハライドの一種である $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ が、可視光を吸収し、水から酸素を安定に生成できる光触媒材料であることを初めて見出し、その物性を詳細に調べている。電気化学測定及び第一原理計算の結果から、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の価電子帯上端付近の状態密度が、塩化物アニオンの Cl-3p 軌道ではなく、酸素アニオンの O-2p 軌道によって主に占められ、かつその上端準位が通常の酸化物やオキシハライドと比べて特異的に高いことを見出している。従来の混合アニオン化合物の価電子帯上端付近の状態密度は、主に非酸素アニオン種の p 軌道から構成されるため、光吸収によって生成した正孔がこれらの非酸素アニオン上に局在化することにより不可逆な酸化が起こり容易に失活すると考えられるが、本 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 化合物では正孔は価電子帯上端を占める安定な酸素アニオンに局在化することにより、酸化失活が効果的に抑制され、結果として水の酸化が安定に起こりえたものと提案している。さらに、この $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ を酸素生成系光触媒として用い、水素生成系光触媒と組み合わせることにより、可視光二段階励起型水分解を実証している。</p> <p>第2章では、第1章で見出した $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ と同じシレン・アウリビリアス構造を有する一連のビスマスオキシハライド、$\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) について、各構成元素がバンドレベルおよび水の光酸化反応に対する活性と安定性に与える影響について詳細な検討を行っている。いずれの化合物においてもその価電子帯上端は主に O-2p 軌道、伝導帯下端は主に Bi-6p 軌道で構成され、Bi と O 以外の構成元素はバンドレベルにほとんど影響を与えないことが明らかとなった。また、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の場合と同じく、いずれの価電子帯上端準位も、通常の酸化物やオキシハライドに比べて特異的に高く、さらに可視光照射下において安定に水を酸化できることを見出している。O-2p 軌道から構成されながらも特異的に高い価電子帯上端レベルは、これら化合物中における Bi-6s と O-2p 軌道、さらには Bi-6p 軌道との特異な相互作用により合理的に説明が可能であり、$\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ 化合物中の Bi と O からなる層がこのような特異なバンドレベルの形成および安定な水の酸化能の発現に重要な役割を果たしていることを提案している。</p>			

第3章では、第2章で検討した $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ 化合物群における光触媒的な水の酸化活性の向上を目的として、合成条件が各物性と光活性に与える影響を検討している。通常金属酸化物では合成時の焼成温度上昇に伴って結晶成長が進行して結晶子径が増大するが、 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ 系では合成時の焼成温度増加にともなって結晶子径は逆に減少し、比表面積が増加することを見出している。各試料の元素分析から、 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ 系では高温焼成時にハロゲン種の揮発が起り、結晶が分断されて結晶子径が減少することを明らかにするとともに、この際に生じた表面の欠陥サイトが光触媒活性の低下を引き起こしている可能性を示唆している。様々な合成法を検討した結果、前駆体のひとつであるビスマスオキシハライドを数パーセント過剰に添加して合成することにより、ハロゲン種がほぼ量論比で含まれる試料が得られ、可視光照射下における酸素生成活性が大幅に向上することを実証している見出している。

第4章では、シレン・アウリピリアス型 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ と類似の構造を有することが提唱されながらも、その詳細な構造解析や光触媒としての応用が報告されていなかった $\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}$ について検討を行っている。放射光 X 線回折測定によるリートベルト解析から、 $\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}$ が過去に提唱された構造モデルに概ね近い構造であるものの、ペロブスカイト層の歪みに起因する対称性のより低い構造であることを明らかにしている。さらに $\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}$ が他のビスマス系酸化物やオキシハライドのそれと比べて特異的に高い価電子帯上端レベルを有し、かつ可視光照射下において安定に水を酸化して酸素を生成可能であることを明らかにするとともに、 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ とは明らかにバンドギャップが異なることから、シレン・アウリピリアス型および関連構造の化合物群における構造制御によるバンド制御の可能性を示唆している。

第5章では、ビスマスカルコハライドの新規低温合成法の開発を検討している。 BiSI などのビスマスカルコハライドは、広範囲の可視光を吸収可能でありかつ有害な元素を含まないことから、次世代の太陽電池材料として期待されているが、通常の高温加熱を伴う合成法ではハロゲン種の揮発が容易に起り、その合成例が極めて限定されてきた。本論文では、室温下での液相法で容易に合成可能なオキシハライド $\text{BiOBr}_{1-x}\text{I}_x$ を前駆体として用い、これらを硫化水素流通下にて 150°C 程度の低温で短時間加熱することにより、結晶中の酸素アニオンが硫黄アニオンへと置換され、対応する $\text{BiSBr}_{1-x}\text{I}_x$ が容易に得ることを初めて示している。 150°C 程度の低温で相転移が進行するため、ハロゲン種の揮発がほとんど起こらず、前駆体中の臭素とヨウ素の比が維持されることにより、これらのバンドギャップすなわち吸収特性を自在に制御できることを明らかにしている。さらにセレン化水素を用いることにより、さらに近赤外領域まで吸収可能な BiSeI の合成にも成功している。本手法によって得られた化合物はいずれも高い光電流変換効率を示し、太陽電池材料として有望であることを示している。

調査委員
(主査)

京都大学大学院工学研究科
教授 阿部 竜
京都大学大学院工学研究科
教授 陰山 洋
京都大学大学院工学研究科
教授 安部 武志