

京都大学	博士 (工学)	氏名	加藤 大地
論文題目	Crystal and band structure control of layered oxyhalide photocatalysts (層状酸ハロゲン化物光触媒の結晶構造・バンド構造制御)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>太陽光を化学エネルギーに変換する手段として、水分解光触媒を用いた水素製造が注目を集めている。太陽光を効率的に利用するには、その大部分を占める可視光の利用が重要となるが、一般的な酸化物半導体の価電子帯を構成する酸素の 2p 軌道は、エネルギー的に深い位置にバンドを形成するため、バンドギャップが大きいことが問題であった。そこで、注目されているのが化合物中に複数のアニオンを含む複合アニオン酸化物である。窒素やハロゲンは酸素よりも電気陰性度が低く、酸素よりも高い位置にバンド形成するため、これらの化合物には可視光応答性が発現することが知られている。しかしながら、これらの複合アニオン酸化物は、光照射で生成した正孔によって、容易に異種アニオンが酸化されてしまい、光触媒材料自体が不安定であるという欠点がある。一方で、我々のグループが最近発見した層状酸ハロゲン化物 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は、可視光照射下で安定かつ高効率な酸素生成光触媒として機能する。その安定性および可視光応答性は、酸素の 2p バンドが通常よりも高い位置に形成され、塩素ではなく酸素の軌道が価電子帯上端を占有することに由来する。しかし、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の特異なバンド構造の起源および制御方法は明らかとなっていなかった。また、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は極性構造を持ち、内部に自発分極が存在するが、その分極構造がどのように高効率な光触媒活性に影響を与えるかということも未開拓であった。本研究では、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の関連構造についてバンド構造を系統的に調べることで、バンド構造制御の指針を確立し、また、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の極性構造に着目することで光触媒活性を向上させる新たな方法を見出した。</p> <p>第 1 章では、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ に $(\text{A}_{0.6}\text{X})$ 層が挿入された構造を持つ $(\text{A}_{0.6}\text{X})\text{Bi}_4(\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4})\text{O}_8\text{Cl}$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs, X} = \text{Cl, Br}$) を合成し、結晶構造解析を行うと同時に、吸収スペクトルから系統的にバンド構造の変化を議論した。$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ と同じ構造ブロックを有しているにも関わらず、$(\text{A}_{0.6}\text{X})$ 層の挿入がバンドギャップを大きく拡大させることを見出した。これは $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$ の関連構造 (Sillén-Aurivillius 型ペロブスカイト型構造) において、層の組み合わせやスタッキングの順序が、バンド構造に大きな影響を与え得ることを実証した成果であると言える。</p> <p>第 2 章では、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$ の関連構造について、その層構造とバンド構造の関係性を系統的に研究した。Bi を含む化合物では、Bi 6s 軌道と O 2p 軌道の相互作用により O 2p 軌道のエネルギーが上昇することが知られており、実際に $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$ 中においても、酸素軌道の上昇に寄与していることは分かっていたが、いくつかの Sillén 型関連型化合物においては、Bi 6s と O 2p の混成が同じように見られたにも関わらず、価電子帯構造が大きく変化しており、層構造の違いによる価電子帯構造の変化を Bi 6s の寄与だけから説明することは不可能であった。$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の関連構造を持つ 4 種の層状酸ハロゲン化物 ($\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$、$\text{BiOX}$、$\text{SrBiO}_2\text{X}$、$\text{Bi}_2\text{GdO}_4\text{X}$) のバンド構造を理論と実験の両面から系統的に調べた結果、アニオンサイトのマーデルングポテンシャルによって、これらの物質の大まかなバンド構造の違いが理解できることが明らかとなった。さらに、マーデルングポテンシャルを層ごとに解析することで、層構造とバンド構造の関係性を明らかにし、バンド構造の予測・制御に関する具体的な指針を確立した。これは、</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	加藤 大地
<p>計算コストの高い第一原理計算を行わなくても、簡単なマーデルングポテンシャルの計算から層状酸ハロゲン化物のバンド構造が大まかに予測可能であることを意味している。実際に、マーデルングポテンシャルの計算から、$\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}\text{X}$ が $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$ と同様のバンド構造をもつことを予言することに成功した。さらに、層のスタッキングの違いに注目し、酸素周りの各サブレイヤーがどの程度マーデルングエネルギーに寄与しているかを求める方法を提案し (layer-by-layer Madelung 解析)、これらの酸ハロゲン化物に適用したところ、第一近接の近い層よりも第二近接の層がマーデルングポテンシャルの違いに決定的な役割を果たしていることが明らかとなった。この知見は、層構造の制御により合理的に価電子帯構造を設計する具体的な指針を与えるものであると言える。</p>			
<p>第3章では、第2章で導入した、layer-by-layer Madelung 法を拡張し、より遠くのイオンまで加味することで、第三近接層までマーデルングエネルギーに重要な影響を及ぼしていることを明らかにした。さらに、拡張した layer-by-layer 法が酸ハロゲン化物以外の酸化物 (Bi_2WO_6) や酸硫化物等 ($\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_5$ および $\text{Sr}_2\text{ScCuSO}_3$) の層状物質にも適用できることを実証し、層状物質全般の物性制御に応用可能なことを示した。</p>			
<p>第3章までに $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ とその派生構造において、様々な層構造制御を研究してきたが、それらは全て Bi_2O_2 層 (ダブル蛍石層) を基本骨格とする構造であった。第4章では、あらたな層構造制御として、Bi_2O_2 層の間に MO_2 層 ($\text{M} = \text{Y, La, Bi}$) を挿入した Bi_2MO_4 層 (トリプル蛍石層) を持つ派生構造に着目した。構造解析から、M の種類によって $\text{Bi}_2\text{MO}_4\text{Cl}$ 中の BiO 面が、鎖状の構造歪みを示すことが明らかとなった。また、それに伴って Bi_2O_2 層を基本とする派生構造においては困難であった伝導帯の制御が可能であることが分かった。さらに、この伝導帯の変化が、Bi 周りのミラー対称性の破れによる Bi 6p 軌道と O 2p 軌道との結合性/非結合性の変化に由来することを見出した。最後に光触媒特性を評価したところ、$\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$ が可視光照射下で、安定な酸素・水素生成を示すことが明らかとなった。</p>			
<p>第5章では、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ が強誘電構造 (極性構造) を有していることに着目し、その元素置換による構造変化が光触媒活性に与える影響を研究した。一般的に、強誘電体内部の自発分極は、光励起によって生じた電子と正孔の再結合を抑制すると考えられているが、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 内の極性構造およびその変化が、その触媒活性にどのような影響を及ぼすかについては未開拓であった。La 固溶体 ($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x$) NbO_8Cl ($x = 0-0.8$) の合成を行い、シンクロトロン XRD を測定したところ、固溶量 $x = 0.4$ 付近で $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2c$ の超格子に由来するピークが消失し、$a_p \times b_p \times c$ の格子を有する正方晶相の構造に変化することが示唆された。$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ はペロブスカイト層の歪みに由来する強誘電構造を示す物質であり、超格子の消失は強誘電相から常誘電相への転移を示唆する。しかし意外なことに、TEM 観察や SHG 測定の結果、正方晶相においては、極性構造がナノスケールの領域に分布した polar nano-region が存在することが分かり、リラクサー的な状態が示唆された。つまり、この相転移が単純な強誘電-常誘電相転移ではなく、いわゆるリラクサー強誘電体へのクロスオーバーであることが明らかとなった。さらに、強誘電体からリラクサー的な振る舞いへのクロスオーバーが起こる組成付近で、光触媒活性が向上することが明らかとなった。</p>			

氏名	加藤大地
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、安定かつ高活性な層状酸ハロゲン化物光触媒 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ のバンド構造制御の指針を確立し、さらに $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の極性構造を制御することで、光触媒活性のさらなる向上を報告したものである。論文は序論および5章から構成され、得られた成果の概要は以下の通りである。

第1章では、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ に $(\text{A}_{0.6}\text{X})$ 層が挿入された構造を持つ $(\text{A}_{0.6}\text{X})\text{Bi}_4(\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4})\text{O}_8\text{X}$ ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs, X} = \text{Cl, Br}$) を合成し、 $(\text{A}_{0.6}\text{X})$ 層の挿入がバンドギャップを大幅に拡大させることを見出した。第2章では、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の関連構造を持つ様々な層状酸ハロゲン化物を系統的に調べることで、これらのバンド構造を決定する主要因が、アニオンのマーデルングポテンシャルであることを明らかにした。さらに、層構造とバンド構造の関係性を明らかにし、バンド構造の予測・制御に関する明確な指針を確立した。第3章では、第2章で見出したマーデルング解析を拡張し、より遠くの層がバンド構造にもたらす影響を明らかにした。さらに、拡張したマーデルング解析が酸ハロゲン化物以外の層状物質にも適用可能なことを示した。第3章までの層状酸ハロゲン化物が Bi_2O_2 蛍石層をベースとする層状化合物であるのに対して、第4章では Bi_2O_2 蛍石層に MO_2 層 ($\text{M} = \text{Y, La, Bi}$) が挿入された Bi_2MO_4 層を有する酸ハロゲン化物 $\text{Bi}_2\text{MO}_4\text{Cl}$ について結晶構造・光触媒特性を検討した。その結果、 M のカチオンの種類によって Bi_2MO_4 層が鎖状の構造歪を起し、伝導帯の位置が大きく変化することを見出し、その要因を軌道の重なりと対称性の観点から明らかにした。第5章では、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の Bi サイトの一部を La に置換した $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)\text{NbO}_8\text{Cl}$ を合成し、強誘電からリラクサー的状态にクロスオーバーすることを見出した。また、そのクロスオーバー付近で見られた光触媒活性の向上に対して、*polar nano-region* の発現が持つ役割について議論した。

以上のように本論文は、層状酸ハロゲン化物のバンド構造制御および活性向上に関する新規性と独創性のある結果を報告するものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年10月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。