

京都大学	博士 (工学)	氏名	尾 崎 大 智
論文題目	Design and Synthesis of Bismuth-based Layered Oxychloride Photocatalysts for Visible-Light-Driven Water Splitting (可視光水分解のためのビスマス系層状酸塩化物光触媒の設計と合成)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、可視光水分解用の新規半導体光触媒の開発を目的とし、これまで未開拓であったが、光触媒としての有望性がごく最近示されたビスマス系層状酸ハロゲン化物群に着目し、その組成および構造の多様性を活かした各種物性の制御、当該物質群のバリエーション拡大のための新規合成法開発、および当該物質群の設計指針の確立に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。本論文は序論および5章からなる。</p> <p>序論では、太陽光エネルギーを利用したクリーンな水素製造技術の1つとして期待されている、半導体光触媒を用いた水分解反応について、その研究背景、原理、研究の歴史、そして現状と課題について概説している。特に、本技術を社会実装するために求められる太陽光エネルギー変換効率から導き出される半導体光触媒の必要条件、すなわち①可視光吸収能、②安定性、③水分解可能なバンドレベル、の3つについて、これら全てを満たす半導体材料の開発がこれまで困難であった理由を説明している。そして、ごく最近になってある種のビスマス系層状酸ハロゲン化物群がこれら3条件を満たす革新的な半導体材料であることが見出され、高い潜在性を秘めている一方で、その合成例が少なく、系統的な材料物性評価がなされていない現状を述べている。</p> <p>上記の背景を踏まえ、第1章では、これまで数例しか合成例がないものの、高い材料拡張性を有することが期待されるペロブスカイト3層構造を有するビスマス系層状酸ハロゲン化物群に注目し、その中で $\text{Bi}_5\text{PbTi}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$ が、Bi/Pb-6s と O-2p の強い相互作用によってその価電子帯上端が一般的な酸化物半導体と比較して高エネルギー側に位置することで可視光吸収を示すと共に、可視光下で水分解用光触媒として機能することを見出している。先行研究ではペロブスカイト1層あるいは2層構造を有する化合物群のみが検討されてきたが、本章の結果はペロブスカイト3層系を光触媒に適用した初めての事例であり、多層ペロブスカイトを有する化合物群の有望性を示している。</p> <p>第2章では、第1章で示した $\text{Bi}_5\text{PbTi}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$ に含まれ、環境負荷が懸念される Pb を Sr で置換した新規化合物 $\text{Bi}_5\text{SrTi}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$ を合成し、これが可視光水分解活性を示すこと、更にはその活性が Pb 体と比べて大幅に向上することを見出している。また、Pb を Sr で置換するとバンドギャップが大きく広がる既存の化合物群とは異なり、本系では Pb が無くとも同程度の可視光吸収能を有することが示され、第一原理計算により、ペロブスカイト層内の Bi と O の強い相互作用による価電子帯上端の上昇が、$\text{Bi}_5\text{SrTi}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$ の可視光吸収発現の主要因であることを明らかにしている。この現象は、ペロブスカイト層に Bi^{3+} が入らないペロブスカイト1、2層系とは明確に異なり、ペロブスカイト層を3層まで増やすことで初めて発現した現象であると言える。</p>			

第3章では、ペロブスカイト3層系以上の化合物群を系統的に合成する方法として、構成単位となる化合物を多段階的に反応させて目的物を得る“Bricklaying” Synthesis (レンガ積み型合成法) を考案・適用し、ペロブスカイト3層系から5層系までの3つの新規化合物の合成に成功している。なお、5層系の層状酸ハロゲン化物の合成に成功したのは本研究が初めてであり、レンガ積み型合成法の有効性を示すとともに、今後本手法を適用したさらなるペロブスカイト層の拡張が期待できる。これらの3つの化合物はいずれも可視光分解に適切なバンドレベルを有し、さらにその光触媒活性はペロブスカイト層の厚みが増えるほど向上することを示している。第一原理計算により、ペロブスカイト層の数が増加することで、価電子帯上端を形成するペロブスカイト層と伝導帯下端を形成するフルオライト層が空間的に分離することが示されており、このフルオライト層とペロブスカイト層のブロック間での光励起キャリアの空間的分離・再結合の抑制によって、光触媒活性が向上する機構を新たに提案している。

第4章では、ペロブスカイト3層系である $\text{Bi}_5\text{AETi}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$ ($\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) において、バンド形成には寄与しないアルカリ土類金属イオン (AE^{2+}) の種類を変化させることで、励起電子の伝導に寄与するフルオライト層内の Bi の配位環境を間接的に変化させ、キャリアダイナミクスを制御し得ることを示している。 AE^{2+} のうち最もサイズの小さい Ca^{2+} を導入すると、格子の縮小に伴ってフルオライト層内の平均的な Bi-O 結合距離が縮まり、結合が強化されることを電子密度分布の可視化により明らかにしている。また、時間分解マイクロ波伝導度測定により求められる光伝導度も、Bi-O 結合が強くなるほど向上することを明らかにしており、これは同じ結晶構造のもつ化合物群であっても、構成元素のサイズの違いにより光励起キャリアの移動特性を制御できる可能性を示す結果であり、高活性光触媒の設計に新たな一石を投じたものと言える。

第5章では、構成ブロックの積層パターンと物性との相関を検討するため、フルオライト層とハライド層からなる Sillén 系化合物に注目している。1層あるいは2層のハライド層しかもたない SrBi_2O_7 や BiOCl はいずれも紫外光しか吸収できないのに対し、本研究で見出した $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ はこれらと基本的には類比的フルオライト層からなるものの、1層と2層のハライド層がその上下に存在する非対称性ゆえに特異的に可視光吸収能を有することを明らかにしている。これは構成ブロックの積層パターンによりバンド構造やバンドギャップなどの物性が劇的に変化し得ることを示す結果であり、新たな物性制御の指針を与えるものである。この $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ は可視光照射下で水を分解可能なバンドレベルを有し、特に助触媒として RuO_2 を担持した際に、 Fe^{3+} を電子受容体として含む水溶液から極めて高選択的かつ高効率に酸素を生成させることが可能であり、水素生成系光触媒および $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ レドックス対と組み合わせることで高効率な可視光二段階励起型水分解を達成している。本物質はその単純な構造にも関わらず、これまで報告されてきた層状酸ハロゲン化物の中でもトップクラスの光触媒活性を示すことから、高効率水分解用光触媒の開発における鍵物質になると期待される。

氏名	尾崎大智
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、可視光水分解用の新規半導体光触媒の開発を目的とし、これまで未開拓であったが、光触媒としての有望性がごく最近示されたビスマス系層状酸ハロゲン化物群に着目し、その組成および構造の多様性を活かした各種物性の制御、さらには当該物質群のバリエーション拡大のための新規合成法開発、に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、得られた研究成果の概要は以下の通りである。

第1章では、当該物質群の中で、これまで4例しか合成例のなかった3層ペロブスカイト構造を有する化合物のうち、1種が可視光応答型水分解用光触媒として機能することを初めて実証し、多層ペロブスカイトを有する化合物群の有望性を示している。第2章では、第1章中で扱った化合物中に含まれ環境負荷が懸念される鉛を、ストロンチウムで置換することで、光触媒活性が飛躍的に向上することを見出し、第一原理計算結果からペロブスカイト層内におけるビスマスと酸素の相互作用が、一般的な金属酸化物よりも上昇した価電子帯の形成および可視光吸収発現の鍵であることを明らかにし、バンド制御におけるペロブスカイト層の重要性を示している。第3章では、合成例が極めて少ない4層および合成例のない5層のペロブスカイト構造を有する化合物の系統的合成を目的とし、構成単位の層構造を順次積み上げる「レング積み型合成法」を開発して層の数が3、4、5の一連の化合物の新規合成に成功するとともに、構造と各種物性の相関を検討し、特にペロブスカイト層の数が増加することで空間的に電荷分離が促進され、光触媒活性が向上する機構を新たに提案している。第4章では、3層ペロブスカイト系の化合物において、3種のアルカリ土類金属イオンの置換効果を検討し、これらアルカリ土類金属イオンは直接バンド形成には寄与しないが、イオン半径の変化に基づいてフルオライト層のビスマスの配位環境を間接的に制御可能であり、イオン半径の減少とともに伝導帯下端を形成するビスマスと酸素の結合が強まることで、光励起キャリアの伝導度が向上することを示している。第5章では、ハライド層の制御に注目した検討を行い、ハライド層の積層パターンによってバンドギャップが大きく変化すること、特に1層と2層のハライド層が共存した化合物が、可視光応答型の高活性光触媒として機能することを初めて見出している。

以上のように本論文は、高活性な可視光水分解用光触媒として有望視されるビスマス系層状酸ハロゲン化物において、革新的な材料開発につながる有用な知見を報告するものであり、学術上、實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3年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第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。