

京都大学	博士（工学）	氏名	楊 楊（YANG YANG）
論文題目	Synthesis, Structure and Physical Properties of Chalcogen-Based Mixed-Anion Compounds（カルコゲン系複合アニオン化合物の合成、構造、および物性）		
（論文内容の要旨） Mixed-anion compounds, which contain more than one type of anions with different ionic radius, electronegativity, and polarizability, etc, have been evoking extensive research interest owing to structural diversity and interesting functionalities. The incorporation of different kinds of anion within the lattice adds new dimension to control the structure and electronic state, thus control the properties. High pressure synthesis offers a solution to the lattice mismatch problem between oxide and chalcogenide layers, emerging as an effective method for synthsizing layered mixed-anion compounds like A₂MO₂M'Ch₂-type, whose formation are rationalized by HSAB theroy. However, these oxchalcogenides exclusively contain oxide anions. The exploration of new oxygen-free layered mixed-anion compounds presents an exciting opportunity to discover new coordinaitoin geometry and unique properties. Topochemical reactions present another versatile approach for preparing metastable mixed-anion compounds. Given that the number of oxyhydride compounds still remains limited, the intriguing properties as reported like ammonia catalysis continue to drive solid state chemists to discover more oxyhydrides. This thesis presents the synthesis, structure and physical properties of chalcogen (O²⁻, S²⁻, Se²⁻, Te²⁻)-based mixed-anion compounds, enabled by high pressure (Part I; Chapters 1-3) and topochemical reactions (Part II; Chapter 4). The successful synthesis and characterization of these compounds are highlighted, as well as the pivotal role of advanced synthetic techniques such as high-pressure synthesis and topochemical reactions. In Part I, high-pressure synthesis demonstrated remarkable potential for accessing novel mixed-anion compounds. Three layered mixed-anion compounds were prepared under high pressure, which are inaccessible via traditional solid-state reaction. These compounds have large lattice parameters, exhibiting unusual structure features and physical properties. Part II focuses on the preparation of hexagonal BaTi(O_{3-x}H_x) (x < 0.6) via the topochemical reduction approach, and the critical factors for the final hydride content of the product are discussed. In Chapter 1, a layered oxytelluride, Ba₂ZnO₂Ag₂Te₂, which consists of alternating stack of ZnO₂ and Ag₂Te₂ layers with Ba ions in between, has been synthesized via high-pressure reaction. At ambient temperature, it contains discrete [ZnO₂]²⁻ linear units similar to Ba₂ZnO₂Ag₂Se₂ (<i>Cmca</i>), meaning that the unusual linear coordination around zinc center is stable even when a			

京都大学	博士（工学）	氏名	楊 楊 (YANG YANG)
greater tensile strain is applied by the sandwiched Ag_2Te_2 layers in addition to barium ions. Upon heating, this compound undergoes an order–disorder phase transition from orthorhombic ($Cmca$) to tetragonal ($I4/mmm$) system at 350 K, transforming the ZnO_2 lattice in linear coordination into a lattice with disordered oxide ions, suggesting the presence of <i>cis/trans</i> coordination coexistence as well as correlated disorder. In Chapter 2, high-pressure synthesis was employed to develop a mixed-anion chalcogenide compound, free of oxygen in the lattice. Unlike the reported oxychalcogenide analogues, which are explained by HSAB theory, it comprises alternating stack of soft layers separated by alkaline earth ions. Comprehensive characterizations identified a disordered $3d$ transition metal site caused by the compressive strain from neighboring layers, and high-spin mixed valence state. Magnetic studies demonstrated antiferromagnetic ordering upon cooling. Electrical transport measurements indicated a semiconducting behavior at ambient pressure and the observation of a metallic state under high pressure conditions. In Chapter 3, a layered sulfur-based mixed-anion compound was successfully synthesized through high-pressure synthetic route. This compound is isostructural to its oxychloride analogue, comprising alternate stacking of different layers. The $3d$ transition metal atoms adopt square-planar geometry. The compound displays antiferromagnetic ordering upon cooling. The magnetic moments orient parallel to the c axis while couple antiferromagnetically within the sulfide planes. The DFT + U calculation revealed an indirect bandgap for the supposed antiferromagnetic order, in alignment with the insulating behavior observed in electrical measurement. The calculated electronic configuration is strongly associated with the low dimensional nature of the sulfide plane. In Chapter 4, by using Mg as an oxygen getter, a series of hexagonal BaTiO_{3-x} compounds, which exhibit a wide range of oxygen deficiencies with a maximum x value of 0.28, were synthesized from cubic BaTiO_3. The oxygen vacancies were found to be selectively located at the face-sharing Ti-centered octahedral site O1. Subsequent low-temperature reduction of 6H-BaTiO_{3-x} with CaH_2 produced the oxyhydride 6H-$\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ phases, with H^- ions preferentially occupying the O1 sites, as confirmed by DFT calculations. The initial introduction of oxygen vacancies, along with the small grain size, were crucial for the hydride ion content of the final product, indicating the importance of kinetic control in achieving the desired structures and compositions.			

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、特異な配位構造を有する新規複合アニオン化合物を高圧反応やトポケミカル反応を用いて合成し、その結晶構造や化学・物理機能について明らかにした。論文は序論および2部4章から構成されており、得られた成果は以下の通りである。

第1部は3つの章から構成されている。第1章では、高圧合成法を用いて層状酸テルル化物 $\text{Ba}_2\text{ZnO}_2\text{Ag}_2\text{Te}_2$ を合成した。放射光 X 線回折実験などにより、室温では ZnO 面が隣接する AgTe 層によって与えられた引張応力の結果、 Zn^{2+} が低配位の直線二配位をとり、それらが面内で $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ の超格子を形成した直方晶構造を持つことを明らかにした。また、昇温により酸素サイトが無秩序サイトに位置し、超格子が消失した正方晶構造になることを示した。この秩序無秩序転移は Zn の配位多様性を示唆する。第2章では、酸素をより大きな硫黄に置き換えた場合、平面四配位を取る鉄を含む複合アニオンカルコゲニド化合物が高圧合成により得られた。この化合物では、バリウムによって分離された柔らかい層が交互に積層しており、HSAB 理論に基づいて形成が説明できる既知のオキシカルコゲニドとは対照的である。この化合物は、冷却に伴い反強磁性秩序を示し、高圧実験では構造の維持と低温での金属的な電子伝導が示唆された。第3章では、前章の結果を踏まえ正方格子を持つ新物質を探索した結果、層状化合物の高圧合成に成功し、反強磁性絶縁体であることを示した。DFT + U 計算により、間接バンドギャップが明らかになり、この結果は抵抗率測定と一致した。d 軌道の位置は、材料の低次元性と密接に関係している。

第2部(第4章)では、酸素欠損型の 6H 型六方晶ペロブスカイト BaTiO_{3-x} に対するトポケミカル反応によって六方晶の $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_3$ 酸水素化物を得た。同構造におけるアニオンは、点共有と面共有サイトを占めるが、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_3$ では H⁻ イオンが面共有サイトのみを占有することが実験、理論から明らかになった。

以上のように本論文は、カルコゲン系を中心とした複合アニオン化合物の新規合成、構造、および物性に関して新規性と独創性のある結果を報告するものであり、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。よって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。また、令和7年2月21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。