

## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	ストロンチウムタンタレート光触媒の水分解特性に関する構造化学的研究——放射光X線回折、中性子回折、高温紫外ラマン分光——
--------	--

氏 名	川西 一平
-----	-------

エネルギーおよび環境問題を解決するために、化石燃料や原子力に頼らないエネルギーを創成する仕組みを確立することが必要である。その仕組みの一つとして、光触媒の水分解反応による水素製造が注目されている。しかしながら、現在世の中にある水分解光触媒は、量子効率が実用水準に達しておらず、さらなる高活性化への糸口をみつける必要がある。

紫外光照射下において NiO を担持した  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  は水分解活性の高い光触媒である。この光触媒は Sr の一部を Ba に置換することによって水分解反応の活性が 2 倍程向上する一方、Ca に置換すると活性が 2 分の 1 程度に低下する。しかしながら、このように活性が変化する要因は明らかとなっていない。

Sr とイオン半径が異なる Ba もしくは Ca を置換することにより、ペロブスカイト構造中の TaO<sub>6</sub> 八面体の歪みや回転角が変化するなど、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  のバルクの結晶構造中になんらかの歪みが導入されると予想される。本論文では、このようなバルクの結晶構造中の歪みによって、光触媒反応の活性を決定づける励起電子と正孔の移動度や再結合の確率が変化すると考え、歪みを制御することによって水分解活性を向上させることができるという指針を提案した。その指針を実験的に立証するために、放射光 X 線回折および中性子回折による精密な結晶構造解析と高温ラマン分光による化学結合および振動の性質の評価を行った。

$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、ならびに Sr を Ba および Ca に置換した  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  は、重原子である Sr、Ba、Ca および Ta のみならず、軽原子である O を含む複合系である。X 線は原子番号の大きい重原子には高感度である一方、原子番号の小さい軽原子には感度が低い。そのため、セラミックスのような重原子と軽原子が共存する系においては、粉末 X 線回折により結晶構造を決定することに困難を伴うことが多々ある。本論文では、高強度で角度分解能が高い放射光 X 線を用いた粉末回折実験を行い、格子定数および重原子である Sr、Ba、Ca および Ta の結晶構造パラメータを精密に求めた。さらに、軽元素である O に対して感度が高い中性子も併用することで、O の結晶構造パラメータも精密に求めることができた。

高温その場において、温度を変化させながらラマンスペクトルを測定することにより、物質中の化学結合の強さを評価することができる。通常の可視レーザーを用いた場合、高温になるにつれて熱輻射の影響が大きくなり、バックグラウンドが上昇し微弱なラマンスペクトルを検出することが困難となる。この問題は、プランクの放射則に従い、熱輻射の強度が赤外側では高い一方、紫外側では低いという性質を利用することによって、回避することができる。紫外レーザーを用いると、熱輻射のバックグラウンドへの影響を小さくすることができ、超高温においても良質なラマンスペクトルの測定が可能となる。本論文では、紫外レーザーを用いることにより熱輻射によるバックグラウンドの上昇を抑え、1773 K までの高温において良質なラマンスペクトルを観測することに成功した。

本論文は第1章から第4章で構成され、その内容は以下に示すとおりである。

第1章では、光触媒による水分解反応による水素製造の原理、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の既往の研究、本論文の目的と意義を述べた。

第2章では、放射光X線および中性子回折を用いたリートベルト法により行った結晶構造解析の結果を述べた。 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ のSrの一部をBaあるいはCaに置換することにより、 $\text{TaO}_6$ 八面体内の歪みが増加し、 $\text{TaO}_6$ 八面体内の双極子モーメントと結晶全体の自発分極が誘起された。結晶全体およびTa周辺の局所的な分極が増加すると、励起電子と正孔の再結合が抑制され、光触媒活性が増加すると考えられる。しかし、このことによりBa置換に伴う光触媒活性の向上と、Ca置換による光触媒活性の低下の違いを説明することはできない。 $\text{TaO}_6$ 八面体中の歪みと $\text{TaO}_6$ 八面体の回転の両方の効果により、Ta-O-Ta結合角は変化する。Ba置換によりTa-O-Ta結合角は変化しなかったのに対して、Ca置換の場合ではTa-O-Ta結合角が $180^\circ$ から大きく離れていることがわかった。Ta-O-Ta結合角の $180^\circ$ からの乖離は、伝導帯下部を構成する電子軌道である $\text{Ta}5d-t_{2g}$ と $\text{O}2p$ 間の重なりが小さくなることを意味しており、このことにより光触媒活性を決定づける励起電子の移動度が減少したと考えられる。これらの結果により、光触媒活性を向上させるためには、Ta-O-Ta結合角を $180^\circ$ から大きく乖離させることなく、結晶構造中に分極を誘起することができる元素置換が有効に働くことが、実験的に明らかとなった。

第3章では、高温紫外ラマン分光の結果を述べた。高温でのその場観察を行うことにより、各ラマンバンドを $\text{TaO}_6/\text{NbO}_6$ 八面体の内部結合に起因するものと、外部結合に起因するものに帰属を行い、これらの各ラマンバンドの温度変化から化学結合の強さの違いを議論した。 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の類縁化合物である $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では、 $\text{NbO}_6$ 八面体のNb-O内部結合は、外部結合と同程度に弱いことがわかった。この弱いNb-O結合は、 $\text{NbO}_6$ 八面体を大きく歪ませ、 $\text{NbO}_6$ 八面体の重心位置からのNbの大きな静的変位を誘発する。この静的変位は、 $\text{NbO}_6$ 八面体の回転と同様に、Nb-O-Nb結合角の $180^\circ$ からの乖離に寄与する。Nb-O-Nb結合角の $180^\circ$ からの乖離は電子の移動度を下げ、光触媒活性の低下を招く。一方、無添加およびBa置換 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の場合、 $\text{TaO}_6$ 八面体のTa-O内部結合は外部結合に比べて強いことが明らかとなった。したがって、Ba置換 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ は、 $\text{TaO}_6$ 八面体内に歪みが生じにくいいため、Ta-O-Ta結合角が $180^\circ$ から大きく乖離することなく結晶構造中に分極を生じているために、光触媒活性が高いことが示唆された。

第4章では、第2章と第3章の両方の結果を踏まえ、光触媒活性を向上させるための指針を議論し、総括を述べた。

以上により本論文は、不純物置換による結晶構造歪みの導入によって結晶内の分極や伝導帯下部を構成する電子軌道の重なりを制御して光触媒活性を向上させる指針を実験的に示すものである。この指針は可視光で応答する光触媒にも応用することが可能であるため、この分野に大きく貢献しうると期待される。

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 747 号	氏名	川西 一平
最終試験担当者		主査	藤森 宏高
		審査委員	酒多 喜久
		審査委員	山本 節夫
		審査委員	吉本 信子
		審査委員	中塚 晃彦
<p>【論文題目】ストロンチウムタンタレート光触媒の水分解特性に関する構造化学的研究——放射光X線回折、中性子回折、高温紫外ラマン分光—— (Structural Chemistry Study on Strontium Tantalate Photocatalysts for Their Water-Splitting Properties: Synchrotron X-ray Diffraction, Neutron Diffraction and High-Temperature Ultraviolet Raman Spectroscopy)</p>			
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>エネルギーおよび環境問題を解決するために、化石燃料や原子力に頼らないエネルギーを創成する仕組みを確立することが必要である。その仕組みの一つとして、光触媒の水分解反応による水素製造が注目されている。しかしながら、現在世の中にある水分解光触媒は、量子効率が実用水準に達しておらず、さらなる高活性化への糸口をみつける必要がある。</p> <p>助触媒としてNiO<sub>x</sub>を担持したSr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、紫外光照射下において水分解活性の高い光触媒である。この光触媒はSrの一部をBaに置換することによって水分解反応の活性が2倍程向上する一方、Caに置換により活性が2分の1程度に低下する。しかしながら、この活性が変化する要因は明らかとなっていない。</p> <p>本学位論文は、Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に対して同型イオン置換を行い、ペロブスカイト構造中のTaO<sub>6</sub>八面体の歪みや回転角などのバルクの結晶構造の歪みを制御することにより、励起電子の移動度や再結合の確率を変化させ、水分解活性を向上させるという指針を実験的に立証することを目的としたものである。その目的を達成させるために、放射光X線回折および中性子回折による精密な結晶構造解析と高温紫外ラマン分光による化学結合の評価がなされた。</p> <p>Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、並びにSrをBaおよびCaに置換したSr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、重原子であるSr、Ba、CaおよびTaのみならず、軽原子であるOを含む複合系である。X線回折は原子番号の大きい重原子には高感度である一方、原子番号の小さい軽原子には感度が低い。本学位論文では、高強度で角度分解能の高い放射光X線を用いた回折実験を行い、格子定数および重原子であるSr、Ba、CaおよびTaの結晶構造パラメータを精密に求めている。さらに軽元素であるOに対して感度が高い中性子回折も併用することにより、Oの結晶構造パラメータを精度よく求めることに成功している。</p> <p>高温その場において、温度を変化させながらラマンスペクトルを測定することにより、物質中の化学結合の強さを評価することができる。通常の可視レーザーを用いた場合、温度の上昇に伴い熱輻射の影響が大きくなり、バックグラウンドが上昇し微弱なラマンスペクトルを検出することが困難となる。本学位論文では、紫外レーザーを用いることにより熱輻射によるバックグラウンドの上昇を抑え、1773 Kまでの高温において良質なラマンスペクトルを観測することに成功している。</p> <p>本学位論文は第1章から第4章で構成され、その内容は以下に示すとおりである。</p> <p>第1章では、光触媒による水分解反応による水素製造の原理、Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の既往の研究、学位論文の目的と意義を述べている。</p> <p>第2章では、放射光X線回折および中性子回折を用いたリートベルト法により行った結晶構造解析の結</p>			

果を述べている。 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ のSrの一部をBaあるいはCaに置換することにより、 $\text{TaO}_6$ 八面体内の歪みが増加し、 $\text{TaO}_6$ 八面体内の双極子モーメントと結晶全体の自発分極が誘起された。結晶全体およびTa周辺の局所的な分極が増加すると、励起電子と正孔の再結合が抑制され、光触媒活性が増加すると考えられる。しかし、このことによりBa置換に伴う光触媒活性の向上と、Ca置換による光触媒活性の低下の違いを説明することはできない。 $\text{TaO}_6$ 八面体中の歪みと $\text{TaO}_6$ 八面体の回転の両方の効果により、Ta-O-Ta結合角は変化する。Ba置換によりTa-O-Ta結合角は変化しなかったのに対して、Ca置換の場合ではTa-O-Ta結合角が $180^\circ$ から大きく乖離していることが示された。Ta-O-Ta結合角の $180^\circ$ からの乖離は、伝導帯下部を構成する電子軌道である $\text{Ta}5d-t_{2g}$ と $\text{O}2p$ 間の重なりが小さくなることを意味しており、このことにより光触媒活性を決定づける励起電子の移動度が減少したと考えられる。これらの結果により、光触媒活性を向上させるためには、Ta-O-Ta結合角を $180^\circ$ から大きく乖離させることなく、結晶構造中に分極を誘起することができる元素置換が有効に働くことを、実験的に明らかにしている。

第3章では、高温紫外ラマン分光の結果を述べている。高温でのその場観察を行うことにより、各ラマンバンドを $\text{TaO}_6/\text{NbO}_6$ 八面体の内部結合と外部結合に帰属を行い、化学結合の強さの違いを議論した。 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の類縁化合物である $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では、 $\text{NbO}_6$ 八面体のNb-O内部結合が外部結合と同程度に弱いことがわかった。この弱いNb-O結合は、 $\text{NbO}_6$ 八面体を大きく歪ませ、 $\text{NbO}_6$ 八面体の重心位置からのNbの大きな静的変位を誘発する。この静的変位はフォノンのソフト化に伴う $\text{NbO}_6$ 八面体の回転と同様に、Nb-O-Nb結合角の $180^\circ$ からの乖離に寄与し、電子の移動度を下げ光触媒活性の低下を招く。その一方、無置換およびBa置換 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の場合は、 $\text{TaO}_6$ 八面体のTa-O内部結合は外部結合に比べて強いことが明らかとなった。そのため $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ はBa置換により $\text{TaO}_6$ 八面体内の歪みが生じにくく、Ta-O-Ta結合角を $180^\circ$ から大きく乖離することなく結晶構造中に分極を生じさせることができる。これにより光触媒活性が高いことが示唆された。

第4章では、他の研究グループの光触媒活性に影響を及ぼすメカニズムに関する考察、ならびに第2章および第3章の両方の結果を踏まえ、光触媒活性を向上させるための指針を議論し、総括を述べている。

以上により本学位論文において回折実験とラマン分光実験のどちらの結果においても、助触媒 $\text{NiO}_x$ を担持した $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 系光触媒の光触媒活性を向上させるためには、Ta-O-Ta結合角を $180^\circ$ から乖離させることなく、結晶構造中に分極を誘起させることができる元素置換が有効であることが示された。このようにして本学位論文は、元素置換による結晶構造への歪みの導入により、伝導帯下部を構成する電子軌道の重なりを制御し励起電子の移動度を低下させることなく、結晶中に分極を導入することによって励起電子と正孔の再結合を抑制し、光触媒活性を向上させる指針を実験的に示している。この指針は可視光で応答する光触媒にも応用が可能であるため、この分野に大きく貢献しうると期待される。

予備審査で指摘した点は全て、第1回目の本審査の際には修正され、学位申請者からの確かな説明がなされた。ただし緒言の改善、既往の研究に対する本学位論文の位置づけ、リートベルト解析における解析方針の説明を加えることなどを求めた。第2回目の本審査（公聴会）では、これまでの指摘を取り入れた発表がなされていた。約25名の出席があり、発表と合わせ2時間以上に渡って多くの質問や討論がなされた。測定装置や構造解析に関する質問、試料の合成条件による影響、分極に対する活性への影響、今後の展望など、多数の質疑が行われ、学位申請者により的確な回答がなされていた。

本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）に十分値するものと判断した。論文内容および2回の本審査の質問に対する応対などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。

1. Ippei Kawanishi, Hiroataka Fujimori and Nobuhiro Matsushita, "Ultraviolet Laser Raman Spectroscopy on  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  at High Temperature to Estimate Chemical Bonds", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **42** [6], 145-149 (2017).
2. Hiroataka Fujimori, Ippei Kawanishi, Nobuhiro Matsushita, "In situ Observation of 15 mol% Ba-Substituted Strontium Tantalate up to 1773 K by Ultraviolet Laser Raman Spectroscopy", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **43** [1], 7-12 (2018).