

## 審査の結果の要旨

氏名 久保 綾子

本論文は「Theoretical investigations on controlling the properties of semiconductor photocatalysts by modifying structural factors (半導体光触媒の構造的要因を利用した物性制御に関する理論的研究)」と題し、全7章からなる。本論文では、複合イオン化合物からなる光触媒・光電極材料に対して第一原理計算を用いることで、それらの構造的要因の特徴と、その物理的起源を明らかにし、さらに、それらの構造的要因と基礎物性とを関係付けることにより、光触媒・光電極材料における構造的要因の制御を通じた物性制御や機能創出のための指針を提示している。

第1章は序論であり、光触媒や光電極に用いる材料としての酸窒化物や固溶体などの複合イオン化合物について述べ、これらの化合物の原子配置や化学組成、欠陥構造などの構造的要因が多様であることから、その基礎物性を幅広く制御できるという特徴をもつとしている。一方、複雑な構造的要因をもつために、それらの要因を実験的に測定したり、基礎物性と関連づけたることが難しく、活性向上に向けた制御指針が十分に得られていないという課題について言及している。

第2章では、固体の電子状態の第一原理計算に関する基礎理論について説明している。特に、どのようにして構造的要因から電子状態が求められているかに着目し、量子力学に基づいて理論的枠組みの発展を示し、さらに、固体などの多電子系の第一原理計算に用いられている近似的手法に焦点を当て、それらが電子状態の記述にどのような影響を与えるかについて説明している。

第3章では、可視光応答性をもつことで注目されるペロブスカイト型酸窒化物の結晶中において、O/Nが特異的な配置(anion order)をもつことに着目し、これを利用した材料物性の制御について検討している。ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{CaTaO}_2\text{N}$ のanion orderとバンド構造との関係を調べることで、水分解活性の向上に向けたanion orderの制御指針の提示を目指し、anion orderの変化にともなって価電子帯のバンド構造が変化することを明らかにしている。特に、二次元的なanion orderよりも三次元的なanion orderの方が、最大で約0.5 eVポジティブな価電子帯上端 (Valence Band Maximum : VBM) 位置をもつことを示し、三次元的なanion orderを与えることで、 $\text{CaTaO}_2\text{N}$ の酸素生成活性を向上できると提案している。

第4章では、水分解光触媒 $\text{MgTaO}_2\text{N}$ について、八面体回転と基礎物性との関係を明らかにすることを目指している。また、同化合物がイルメナイト構造をとりうることに触れ、結晶構造のちがいによる基礎物性への影響について検討している。その結果、ペロブスカイト構造をもつ $\text{MgTaO}_2\text{N}$ は水分解に適したバンド端位置をもつものの、バンドギャップが可視光のエネルギーよりも大きくなること、一方、イルメナイト構造をもつ $\text{MgTaO}_2\text{N}$ ではバンドギャップ、バンド端位置ともに水分解光触媒材料として適さないと指摘している。さらにペロブスカイト構造をもつ $\text{MgTaO}_2\text{N}$ に対しては、八面体回転を抑制することでCBM位置を低下させ、水分解に適したバンド端位置を維持したままバンドギャップを小さくできると予測している。

第5章では、可視光照射下での水の全分解を達成した固溶体光触媒材料である $\text{LaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+3x}\text{N}_{2-3x}$ に着目し、その活性が $x = 1/3$ で最大となる理由を明らかにしている。バンド構造の組成依存性を調べることで、中間的な組成において、可視光吸収に適したバンドギャップと水の全分解に適したバンド端位置が両立することを示している。また $x$ の増加にともなって、価電子帯におけるN 2pの寄与が減少し、その代わりにエネルギー準位の低いO 2pの寄与が増加することにより、VBM位置が低下するとともにバンドギャップが拡大し、中間的な組成において両者のバランスがとれるとしている。さらに中間的な組成ではN 2pとO 2pとの混成が増加し、価電子帯のバンド分散が向上し、また $\text{N}^3$ 上への正孔の局在化が抑制されることで、自己酸化反応( $2\text{N}^3 + 6\text{h}^+ \rightarrow \text{N}_2$ )が低減されると結論している。

第6章では、固溶体からなる光カソード材料 $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ に着目し、本材料のp型半導体特性の起源となる格子欠陥の特定を目指している。さらに、その格子欠陥の外的条件に対する依存性を調べることで、p型半導体特性の向上のための指針について検討し、本材料における主要な欠陥は $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{In}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Ga}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ 、 $\text{Zn}_{\text{In}}$ の六種類のアンチサイト欠陥であることを明らかにしている。またキャリア濃度やフェルミエネルギーの、各元素の分圧に対する依存性を調べ、Cu-richな条件下でp型特性が向上することを明らかにしている。

第7章は総括であり、本論文の結果をまとめ、更なる理論的研究の展望を述べている。

以上のように本論文は、複合イオン化合物からなる光触媒・光電極材料について、それらの構造的要因の特徴と、その物理的起源を明らかにし、構造的要因の制御を通じた物性制御や機能創出のための指針を提示した。本論文で得られた理論的知見は、新規光触媒材料設計の計算化学、及び化学システム工学に大きく貢献する。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。