

博士学位論文審査要旨

氏名	千葉 裕介
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第286号
学位授与の日付	2022年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文の題目	Electrochemical Crystal Growth and Physical Properties of Titanium Oxides and Oxyfluorides
論文審査委員	主査 神奈川大学 教授 本橋 輝 樹 副査 神奈川大学 教授 松本 太 副査 神奈川大学 教授 金 仁 華 副査 神奈川大学 教授 引地 史 郎 副査 神奈川大学 教授 小出 芳 弘

【論文内容の要旨】

本博士論文では、さまざまなチタン酸化物・酸フッ化物の単結晶試料を定電圧下における高温熔融塩電解により育成し、得られた結晶の結晶構造、電子特性、磁気特性、光学特性および水素生成光触媒活性を調査した。本論文は6章構成をとり、第1章は総説、第2-5章は各論、第6章は全体総括となっている。以下、第2-5章の内容について簡潔に記す。

第2章では、 $\text{TiO}_2/\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ 混合物の定電圧電解によりホーランダイト型 $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の針状結晶(約2 mm)を育成した。結晶育成の際に印加する電圧を制御することにより、透明または金属光沢をもった結晶の作り分けに成功した。これらの結晶は全く異なる電子特性を示し、透明結晶はバルクの電子伝導性の低さから絶縁性であったのに対し、金属光沢結晶は半導体的な電気抵抗率の温度依存性を示した。本章では、高温熔融塩電解を用いたチタン酸化物の単結晶育成において、定電圧電解によって結晶のキャリア(d電子)濃度を制御できることを初めて示した。

第3章では、カリウム、ナトリウム、およびリチウムを含むチタン酸化物の単結晶を第2章と同様の手法で育成した。 A_2MoO_4 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) の熔融塩を用いることにより、 $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ (ホーランダイト型)、 $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ラムスデライト型) の針状結晶(約1-3 mm)の育成に成功した。これらの化合物は例外なく一次元のトンネル構造を有し、そのトンネル径はアルカリ金属イオンの大きさに依存することがわかった。電気化学的に育成したアルカリ金属過剰の $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ および $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶は、アルカリ金属定比の参照化合物($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ および $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) には見られない明瞭な可視光吸収を示し、過剰なアルカリ金属の挿入と同時にd電子ドーピングされていることが示唆された。本章では、電気化学的手法がさまざまなアルカリ金属を含む電子ドーピングチタン酸化物の結晶育成に適用可能であることを示した。

第4章では、第2章および第3章で培われたチタン酸化物の結晶育成の知見を酸フッ化物の単結晶育成に応用することを試みた。 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiF}$ 共晶熔融塩を用いて印加電圧を制御した場合に、立方晶岩塩型構造をもつチタン酸フッ化物 $\text{Li}_2\text{Ti}(\text{O},\text{F})_3$ の緑色八面体結晶(約30 μm)の育成に成功した。得られた結晶は常磁性的な磁化率の温度依存性と明瞭な可視光吸収を示し、電子ドーピングされて

いることが確認された。紫外光の照射下においてメタノール水溶液からの水素生成光触媒活性を調査したところ、育成した結晶は電子非ドーパの類似化合物 $\text{Li}_5\text{Ti}_2\text{O}_6\text{F}$ と比較して約 3 倍高い活性を示すことが明らかとなった。酸フッ化物の電気化学的結晶育成の報告は、チタン系以外の化合物を含めてもこれが初めてである。

第 5 章では、 $\text{Li}_2\text{Ti}(\text{O},\text{F})_3$ に次ぐチタン酸フッ化物の電気化学的結晶育成の 2 例目として、フッ素ドーパ CaTiO_3 結晶の育成を試みた。熔融塩に $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-NaF-CaMoO}_4$ 混合物を用いることにより Na/Mo/F 共ドーパ CaTiO_3 結晶 (約 0.2 mm) が得られた。ドーパント (Na, Mo および F イオン) の濃度は印加電圧により制御できた。得られた結晶は褐色を呈しており、高光触媒活性の発現に有望な複数のドーパントイオンも共存しているため、可視光下での光触媒活性評価の実施が期待される。本章は、さまざまなチタン酸フッ化物の単結晶が電気化学的手法によって育成できる可能性を示した。

【論文審査の結果の要旨】

本論文では、物性・機能性の開発研究に有用な単結晶の育成を可能とする新しい無機材料合成手法「定電圧下高温熔融塩電解」を確立した。さまざまな光学機能性の発現が期待されるチタン酸化物および酸フッ化物について、熔融塩の化学組成や電解条件を調整することにより以下の化合物の単結晶育成に成功した。1) ホーランドイト型 $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ 、2) ホーランドイト型 $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ 、3) $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、4) ラムスデライト型 $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、5) 立方晶岩塩型 $\text{Li}_2\text{Ti}(\text{O},\text{F})_3$ 、6) ペロブスカイト型 Na/Mo/F 共ドーパ CaTiO_3 。本手法によって得られた結晶は他の手法で育成することは困難であり、結晶にドーパされた d 電子に由来する興味深い物性・機能性を示すことを明らかにした。本論文は、電気化学的合成手法が固体化学・固体物理の研究に対して有用なアプローチであることを証明しており、当該分野を先導する非常に有意義な知見を数多く含んでいる。従って、博士 (工学) の学位論文として十分価値あるものと認める。