

| | |
|---------|--|
| 氏名 | だやる ちゃんどら ろい Dayal Chandra Roy |
| 本籍(国籍) | バングラディシュ |
| 学位の種類 | 博士(理工学) |
| 学位記番号 | 理工博 第21号 |
| 学位授与年月日 | 令和6年 3月22日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 課程博士 |
| 研究科及び専攻 | 理工学研究科自然・応用科学専攻 |
| 学位論文 題目 | Synthesis and photocatalytic performance of visible-light-responsive double perovskite oxide semiconductors (可視光応答型ダブルペロブスカイト酸化物半導体の合成と光触媒特性) |
| 学位審査委員 | 主査 教授 松川 倫明 副査 教授 西館 数芽 副査 教授 中西 良樹 |

論文内容の要旨

A2BB/06 double perovskite oxides earned remarkable praise in obtaining good quality performance of solar light conversion efficiency. The large option to choose elements on A and B positions in this structure and their hybridization provides versatile scope in designing a unique photocatalyst. Numerous photocatalysts with strong photocatalytic activities have been reported. However, the charge separation mechanism related to band gap energy and the right band energy location to support photocatalytic electrochemical reactions (oxidation and reduction reactions) made them less effective as catalysts. To get an effective photocatalyst, other aspects such as surface characteristics and structural stability are also important. In this research, these important factors were considerably taken into account and the effect of Sb substitution on the structural, optical, and photocatalytic properties of $Ba_2Tb(Bi_{1-x}Sb_x)O_6$ double perovskite was investigated. Using the citrate pyrolysis technique, high-quality $Ba_2Tb(Bi_{1-x}Sb_x)O_6$ powder sample was successfully prepared. Rietveld refinement of X-ray diffraction pattern analysis confirmed the formation of single

crystallite monoclinic ($x = 0.0$ and 0.1) and cubic ($0.5 \leq x \leq 1.0$) phases. The presence of Tb mixed valence states (Tb^{3+} and Tb^{4+}), a typical feature of lanthanoids (Ln), was confirmed by magnetic measurement. The structural stability of the investigated $Ba_2Tb(Bi_{1-x}Sb_x)O_6$ compounds was properly analyzed through tolerance factor estimation and found to be good stability under Sb substitution. The effect of Sb substitution on B-site ordering in the $Ba_2Tb(Bi_{1-x}Sb_x)O_6$ double perovskite oxide analyzed through least square fitted X-ray diffraction data suggested partial disordering phenomenon. Optical properties were investigated through the band gap estimation by applying Kubelka-Munk function revealed band gap is a function of Sb concentrations. A band gap widening effect was seen as a result of partial Sb substitution at the Bi site, which can be attributed to the relativistic effect of the Sb 5s electronic state having a relatively higher energy than the Bi 6s electronic state. A comprehensive study was made based on the theoretical inquiry of density functional analysis suggested that increasing Sb values in $Ba_2Tb(Bi_{1-x}Sb_x)O_6$ caused a substantial shift of the bottom portion of the conduction band toward higher potentials. The replacement of bottom part of conduction band associated with $Bi^{5+}(6s)$ by the higher $Sb^{5+}(5s)$ reflected to this result. Finally, the catalytic activities of $Ba_2Tb(Bi_{1-x}Sb_x)O_6$ was carried out from visible light facilitated reductive methylene blue (MB) degradation. The former research on Pr-based $Ba_2Pr(Bi,Sb)O_6$ double perovskite also considered in this research to make an analytical comparison. The MB degradation spectra showed effectively better performance in the heavily Sb substituted region while relatively poor performance for smaller Sb regions. In addition to MB, further catalytic properties were examined by performing catalytic oxidative IPA decomposition. However, IPA decomposition result showed a controversial relation to the MB degradation. Using band edge potential calculation in the normal hydrogen electrode potential scale (NHE), these typical behaviors was elucidated. According to NHE, it was observed that the CB edge position of heavily substituted Sb samples promoted a more efficient reduction process. As a result, higher Sb content samples exhibited better photocatalytic MB degradation. In contrast, the lower Sb substitute samples band edge positions were found to be suitably promoted more holes to the VB due to the smaller band gap contributed to the IPA decomposition result. Furthermore, comparatively higher CB edge potentials for $Ba_2TbBi_{0.4}Sb_{0.6}O_6$ ($x=0.6$) and Ba_2PrSbO_6 reflected in

obtaining maximum (100%) MB degradation performances. The findings indisputably emphasized the effectiveness of band edge position in promoting more reduction processes for excellent photocatalytic MB degradation. Another important finding of this research is to utilize machine learning program, recommended to prepare the Ba₂TbBi_{0.4}Sb_{0.6}O₆ catalyst and satisfactorily obtained highest performance. Moreover, present observation of photocatalytic performances was compared with the previously reported perovskite compounds. Ba₂(Pr, Tb)(Bi, Sb)O₆ photocatalyst found to be even better than others perovskite based catalyst. This research conveys a clear message of Sb substitution dependent possibility to tuning oxidative to reductive photocatalyst in the preparation of a unique photocatalyst.

論文審査結果の要旨

ホンダ・フジシマ効果を基礎として開発された光触媒技術は、有害化学物質の分解などの環境浄化や水分解による水素生成など持続可能な次世代の環境・エネルギー技術として期待されている。酸化チタンは太陽光中 3%程度の紫外光領域しか利用できないことから代替物質の探索が盛んに研究されている。本研究では、酸化チタンに代わる新規な光触媒物質として有望な可視光応答型ダブルペロブスカイト酸化物半導体粒子をサイトレイト法により合成し、結晶構造や磁性・光学特性などの基礎物性や光触媒特性を調査し、希土類イオンの電子の価数混合状態と関連する光触媒特性の機構を解明した。

第1章では、序論であり、先行研究を含む研究の背景、研究の動機や目的が記載した。第2章では、本研究の実験方法が記載されており、試料の合成方法、X線回折データによるリートベルト解析による結晶構造の評価法及びメチレンブルー分解による光触媒特性の評価法について言及した。第3章の第1節では、リートベルト解析によるダブルペロブスカイト酸化物の格子定数と置換元素に関する相図が示された。また、第2節では、磁気特性から有効磁気モーメントを計算し、希土類元素が3価と4価の共存状態をとることが評価された。次の第3節においてトレランス因子と結晶構造の安定性が考察された。第4節では、ダブルペロブスカイト酸化物のBサイト秩序化と無秩序化の割合を低角のX線回折パターンから評価した。

第3章の第5節において、走査型電子顕微鏡観察の結果から微細な粒子の分布状況を明らかにし、特にSb置換により粒子の分布が微細化されることが示された。

第6節では、試料の反射率測定から、クーベルカ・ムンク変換により光学バンドギャップを評価した。Sb置換により、バンドギャップの増大が観測され母物質では1eVから高置換試料では2.5 eVとなった。これらのバンドギャップの振る舞いを第一原理計算の結果と比べることにより、Bi原子の軌道の有無により定性的に説明が

された。

第7節において、ダブルペロブスカイト酸化物粉末試料の光触媒特性が評価された。メチレンブルー分解による液体の光触媒特性から Sb 置換濃度が 0.6 のとき最高の分解率を示した。この結果は、機械学習による最適化の予測と一致した。また、母物質または Sb 低濃度置換試料での IPA ガスを用いた光照射による分解実験から高い触媒特性を得ることができた。

第8節では、ダブルペロブスカイト酸化物粉末試料の光触媒特性の機構を考察した。構成原子の平均電気陰性度から価電子帯のバンド端電位を見積もり、バンドギャップ値を加えることにより、標準水素電極電位を基準にし、バンド構造と酸化還元反応との関係をプロットした。母物質は、酸化型の光触媒物質として有効であり、Sb 高置換試料は、還元型の光触媒機能を有することが理解された。

第4章では、本研究成果の結論を記載した。

以上のことから、本研究では、酸化チタンに代わる新規な光触媒物質として可視光応答型ダブルペロブスカイト酸化物粒子をサイトレイト法により合成し、結晶構造、基礎物性や光触媒特性を調査し、Sb 置換により酸化型と還元型の光触媒に系統的に制御することができることを明らかにした。また、希土類イオンの価数混合状態が電荷分離状態を引き起こし、可視光により励起された電子とホールの再結合を抑制していることが、本物質の高い光触媒特性と関係していることが推定された。さらに、少数の実験データを教師データとして機械学習の手法を適用することにより、効率的に光触媒物質の創製ができることを明らかにした。よって、本論文は博士（理工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編を記載）

Dayal Chandra Roy, Michiaki Matsukawa, Takanori Yonai, Minami Arakida, Haruka Taniguchi, Kazume Nishidate, Sumio Aisawa, Akiyuki Matsushita, and Lin Shiqi,

Enhanced photocatalytic activities under visible light of double-perovskite oxide semiconductor $Ba_2Tb(Bi,Sb)_6$ with mixed-valence, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 34 巻, 4 号, 論文番号 281 (1-10 頁) 2023 年 1 月 25 日