

博士論文審査の結果の要旨

氏名	LUO YING
学位名	博士（工学）
学位番号	甲 第 762 号
論文題目	Studies on the growth of BaTaO ₂ N single crystals by flux method for photocatalytic H ₂ evolution (フラックス法による水素発生用光触媒 BaTaO ₂ N 結晶育成の研究)
論文審査委員	主査 手嶋 勝弥 是津 信行 錦織 広昌 山田 哲也 寺島 千晶 (東京理科大学)

(博士論文審査の結果の要旨)

本学位論文では、フラックス法による可視光応答型光触媒結晶の育成技術を丁寧にまとめている。特に、BaTaO₂N (BTON) 結晶成長へのフラックス種の効果を議論し、晶相・晶癖等の制御による光触媒性能向上を実現している。

第 1 章では、水素の新しい製造方法の一つである可視光応答型光触媒による水分解の原理を概説した。さらに、本研究で光触媒の作製方法として選択したフラックス法について言及するとともに、本研究の目的を記した。

第 2 章では、塩化物フラックス (NaCl と KCl) を用いて、BTON 結晶を育成し、その発達結晶面の違いを明らかにした。特に、結晶構造を反映させた原子配列に直結する結晶面は、光触媒による水分解性能を支配する電荷分離に多大なる影響を及ぼすことを見いだした。既報でも結晶面依存性は議論されてきたが、結晶面を自在に制御する技術は乏しかった。本研究ではフラックス法にて、(100) と (110) 面をもつ BTON 結晶を育成でき、晶相・晶癖を制御できたため、それぞれの結晶面で電荷分離できる可能性を拓いた。

第 3 章では、塩化物フラックスを用いて、高品質な BTON 結晶を育成することに注力した。用いる塩化物フラックスの種類により、得られた BTON 結晶の結晶性、形状、サイズ、均一性などが変化することがわかった。塩化物のなかでも、RbCl をフラックスに用いることで、優れた光触媒特性を発現することを見いだした。このフラックスを用いることで、結晶性を向上でき、その結果として欠陥が低減したことに起因すると考察した。

第 4 章では、水分解を実現する光触媒特性を向上させるために、より結晶性に優れ、晶相・晶癖を自在制御可能なフラックスの探索に取り組んだ。なかでも電荷移動距離を短くすることで光触媒特性を向上できると考え、立方体形状ではなく、板状形状の BTON 結晶の育成を目指した。この材料設計指針のもと、フラックス結晶育成の条件を検討した結果、K₂CO₃-KCl 二成分系フラックスを用いて BTON 結晶を育成することで、単独系フラックスとは全く異なる板状形状を得ることに成功した。また、なぜこのような形状になるか、その成長メカニズムを深く議論した。具体的には、炭酸イオン (CO₃²⁻) による [TaO₃⁻] の形成、ならびに前駆体 BTO の (001) 面と BTON の (111) 面の格子整合性の両面から、(111) 面のよく発達した BTON 板状結晶を育成できたと考察した。なお、前駆体 BTO の形成と窒化物変換はほぼ同時に生じると考えた。

第 5 章では、得られた結果を総括し、フラックス結晶育成における新たな結晶形状制御方法の可能性にも触れた。

以上の研究成果は、さまざまな結晶材料の晶相・晶癖制御を実現するための新たな材料設計指針を与える。特に、結晶成長場(本研究のフラックス環境)に存在するイオン種により、結晶組成とともに、結晶形状などを制御できる可能性を見いだした。このように、本博士論文で研究した水素発生用光触媒結晶のフラックス育成技術は、新規材料合成において極めて貴重な学術的・工学的情報を多数与え、結晶材料科学の分野に大きく貢献する。本博士論文は、博士(工学)の学位論文として十分な価値をもつと認める。

(公表主要論文名)

- ① Ying Luo, Zheng Wang, Tetsuya Yamada, Kunio Yubuta, Sayaka Suzuki, Takashi Hisatomi, Kazunari Domen, Katsuya Teshima, 『Platy BaTaO₂N Crystals Fabricated from K₂CO₃–KCl Binary Flux for Photocatalytic H₂ Evolution』, *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 3, No. 11, pp. 10669-10675 (2020).
- ② Ying Luo, Zheng Wang, Sayaka Suzuki, Kunio Yubuta, Nobuko Kariya, Takashi Hisatomi, Kazunari Domen, Katsuya Teshima, 『Fabrication of Single-Crystalline BaTaO₂N from Chloride Fluxes for Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light』, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 20, No. 1, pp. 255-261 (2020).
- ③ Ying Luo, Sayaka Suzuki, Zheng Wang, Kunio Yubuta, Junie Jhon M.Vequizo, Akira Yamakata, Hiromasa Shiiba, Takashi Hisatomi, Kazunari Domen, Katsuya Teshima, 『Construction of Spatial Charge Separation Facets on BaTaO₂N Crystals by Flux Growth Approach for Visible-Light-Driven H₂ Production』, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 11, No. 25, pp. 22264-22271 (2019).