



Title	Studies on inverse opal-structured titania with gold nanoparticles as novel design for photoabsorption-efficiency enhancement in photocatalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Raja Mogan, Tharishinny
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 甲第14346号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/82045">http://hdl.handle.net/2115/82045</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Tharishinny_Raja_Mogan_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

## 学位論文審査の要旨

博士（環境科学）

氏名 Tharishinny Raja-Mogan

審査委員 主査 教授 大谷文章  
副査 教授 ビジュ バスデバンピライ  
副査 准教授 高野勇太  
副査 准教授 コワルスカ=エヴァ

### 学位論文題名

Studies on inverse opal-structured titania with gold nanoparticles as novel design for photoabsorption-efficiency enhancement in photocatalysis（光吸収効率増大のための新規デザインとしての金ナノ粒子含有逆オパール構造酸化チタン光触媒に関する研究）

環境浄化やエネルギー変換への応用が期待される不均一系光触媒反応の反応機構は複雑で、それぞれの反応基質や条件によって大きく異なるが、いずれの場合でも、まず光触媒によって光が吸収されて励起電子と正孔が生じたのち、この励起電子と正孔による化学反応が起こることはまちがいない。ここで前者を「明過程」、後者を「暗過程」とすると、全体の反応の効率、すなわち光触媒反応系に照射された光が最終的にどれだけ利用されたかという効率は、明過程における光吸収効率と、暗過程における（真の）量子収率の積であらわされる。これまで光触媒反応について数多くの研究が報告されているが、そのほぼすべてが暗過程における量子収率の改善によって全体の反応効率の向上をめざしている。これは、ある意味では当然で、それぞれの光触媒が固有の光吸収係数をもっており、それを改善することができないからである。ただ、近年フォトニック結晶（PC）に特定の条件で入射された光の群速度が低下する「スローフォトン（slow photon）」が生じることが確認されており、これにより光吸収効率が改善される可能性がある。すでに、PCを含む構造の光触媒を調製することによって全体の光触媒反応の効率を向上させる試みが報告されているが、上述のように、全体の光触媒反応の効率が向上しても、それが、暗過程と明過程のいずれの効率が向上した結果であるかの判定は原理的に不可能である。

本研究では、比較的報告例の多い金ナノ粒子-酸化チタン（IV）（チタニア）系をえらび、このチタニア逆オパール（IOT）構造内のそれぞれの空孔（void）に金ナノ粒子が配置された構造の光触媒調製法を開発した。調製条件を制御して、金ナノ粒子のサイズを一定にたもったまま、IOTの空孔のサイズを自由に制御して、スローフォトンが生じると考えられる波長を任意に変化させることに成功した。擬単色光であるLEDの光を照射して光触媒反応をおこなうと、金ナノ粒子の局在表面プラズモン

共鳴吸収 (LSPR) 波長, IOTのスローフォトン発生 of 予想波長およびLEDの照射波長の3つが一致した場合のみ, 高い光触媒反応速度がえられた。これは, ほぼおなじ構造の光触媒をつかうことによって, 暗過程の量子収率を一定にたもたれたまま, スローフォトンによる明過程の吸収効率が大きく向上したためと考えることができ, スローフォトンによる光触媒反応の効率向上を実証したはじめての例である。

第1章では, 上述の背景と研究目的を述べた。

第2章では, 金ナノ粒子-IOT光触媒の調製について, 均一なサイズの金ナノ粒子の調製, シリカ被覆, オパール構造体の調製, オパール構造空隙へにチタニア前駆体の導入およびシリカの溶解除去という新規に開発したプロセスを詳述した。

第3章では, 調製した空孔サイズがことなる金ナノ粒子-IOT光触媒のキャラクタリゼーションをおこない, 目的どおりの試料を調製できたことを確認した。

第4章では, それぞれ, 金ナノ粒子のLSPR吸収とチタニアのバンド端吸収に相当する530 nmおよび450 nmのLEDをもちいて酢酸の酸化分解による二酸化炭素発生速度のもとめ, それぞれのLED発光波長においてスローフォトンが発生すると予測される空孔サイズの試料のみが比較的高い光触媒活性をしめすことを確認した。おなじIOT構造で金ナノ粒子をもたない試料が, 前者の反応系では不活性であるのに対して, 後者では若干の活性低下がみられたことから, 前者がLSPR吸収, 後者がチタニアの吸収に由来することが明らかとなり, 想定する反応機構に矛盾しないことがしめされた。

第5章では, 金ナノ粒子をもたないIOT構造の試料に光析出法により金ナノ粒子を担持させると, IOT表面部分のみに金ナノ粒子が析出して空孔サイズにかかわらず不活性であり, IOT構造内部の空孔に金ナノ粒子が配置されていることが必須の条件であることを確認した。

第6章では, 本研究を総括した。目的どおりの金ナノ粒子IOT構造光触媒を調製し, これを使って明過程の光吸収効率だけを向上させて全体の光触媒反応の効率を大きく向上させることに成功した。このことは, 前例のない明過程のデザインという戦略をしめしたものと見える。また, これは, 光触媒にかぎらず, さまざまな光機能性材料に適用できるとともに, 光反応の本質解明に寄与できる知見である。

審査委員一同は, これらの成果を高く評価し, また研究者として誠実かつ熱心であり, 大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ, 申請者が博士(環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。