



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	TiO ₂ Nanotube Arrays Prepared by Anodizing in Water-Glycerol Electrolyte and Their Photocatalytic Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	薛, 超瑞
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11616号
Issue Date	2014-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57727
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Xue_Chaurui_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 薛 超瑞

審査担当者 主 査 教 授 米澤 徹
副 査 特任教授 大貫 惣明
副 査 准教授 菊地 竜也

学位論文題名

TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Anodizing in Water-Glycerol Electrolyte and Their Photocatalytic Properties

(水-グリセリン系電解液中での陽極酸化によるチタニアナノチューブアレイの合成とその光触媒特性)

TiO₂ は近年バイオマテリアル、光触媒材料、色素増感太陽電池などへの応用から非常に興味が持たれている材料である。そのなかでも、TiO₂ の光触媒への応用は、エコロジーの観点から重要な研究対象であり続けている。光触媒反応では、電子とホールペアが光照射によって発生し、ホールの酸化力によって、水中、空気中の有機化合物・有害物が分解される。TiO₂ という物質のみならず、その構造、モルフォロジーの違いによっても、TiO₂ の光触媒性能は影響される。この観点から、ナノスケールの TiO₂ の構造・モルフォロジーの最適化について近年検討が盛んに行われており、目覚ましい進歩がみられる。

そのなかでさらに最近、新しく 1 次元のナノチューブ構造をもった TiO₂、特に TiO₂ ナノチューブの規則配列構造体 (アレイ) に興味が持たれている。また、こうしたナノチューブアレイは高機能な光触媒となるのに優れた構造と目されている。このナノチューブアレイを作るための最も直接的で容易、安価な手法は、金属チタン板からの自己組織的陽極酸化法である。この自己組織的陽極酸化法を用いれば、そのナノチューブの壁の厚さ、ポアサイズ、ポア同士の距離などをいくつかのパラメータによって容易に制御できる。そして、得られるナノチューブアレイの重要な特徴は、その半導体特性、光触媒特性、光電気化学特性であり、これらは、こうしたナノチューブの構造を制御することによってコントロールできる。これまでエチレングリコールを含んだ電解液を用いた自己組織的陽極酸化法により TiO₂ ナノチューブアレイが多く研究されてきており、そのさまざまな構造について議論されてきた。それはたとえば、ナノチューブの節や 1 重、2 重ナノチューブの形成などである。しかしながら、より粘度の高いグリセロールを含む電解液での自己組織的陽極酸化法についての研究例はまだ少ない。そこで本論文では、グリセロールを含む電解液での TiO₂ ナノチューブの形成と機能について詳細に検討することとしている。その記述内容は、TiO₂ ナノチューブの形成機構、構造、機能について価値の高いデータを含んでおり、金属・金属酸化物材料分野における学術上重要な示唆および知見を含んでいる。全 5 章から構成されている本論文の審査を終えてその結果を報告するが、まず各章の内容を以下に簡約する。

第 1 章では、本論文の背景と研究の動機および目的を記述しており、初めに光触媒および半導体材料、TiO₂ 材料全体について詳述したのち、ナノ TiO₂ 材料の物性、合成、応用について言及している。そして、電気化学的自己組織化法について述べたのち、陽極酸化法による TiO₂ ナノチューブ

ブアレイの合成についてこれまでの研究を振り返っている。続いて、グリセロール系電解液の使用した TiO_2 ナノチューブアレイの形成機構、構造、機能についての検討が本研究の目的であると結んでいる。

第2章では、さまざまな陽極酸化法の実験条件における TiO_2 ナノチューブのモルフォロジー制御について検討している。実験条件の違いがかかわる影響などについて調査結果を記述しており、 TiO_2 ナノチューブアレイの解析法について検証した後、陽極酸化法によって合成される構造制御された TiO_2 ナノチューブアレイの合成、グリセロール系電解液を用いて合成された TiO_2 ナノチューブアレイの微細な構造・モルフォロジーについての解析結果をまとめて、その構造形成モデルを提案した。

第3章では、2重 TiO_2 ナノチューブアレイの化学的組成とモルフォロジーに対する焼成の影響について研究結果をまとめた。焼成操作は、一般的な大気中の焼成の実験を行うとともに、電子顕微鏡を使った焼成のその場観察を検討している。本章では、まずエチレングリコール系電解液でナノチューブアレイを合成し、それをはがして、チタン板に制御したくぼみをつけた後、さらにグリセロール系電解液でナノチューブを合成した。これを焼成した。直線状 TiO_2 ナノチューブのバンドルがきれいに観察される様子を見出し、特定の場所にフッ素イオンが集積することを見出している。また、焼成によってコンタミネーションのカーボンの減少と結晶化を見ている。また、電子顕微鏡を用いた焼成のその場観察についても、酸素の導入の有無で詳細に構造変化を検討し、酸素の拡散が高温での TiO_2 ナノチューブの構造変化に影響を与えることを見出している。

第4章では、こうして得られる1重、2重 TiO_2 ナノチューブアレイのチューブの内側に白金ナノ粒子を均一に析出させ、その光触媒活性について評価した。析出法に工夫をし、内側のみに析出させることに成功している。1重、2重 TiO_2 ナノチューブでは、2重のほうが表面積が増えることが見いだされ、その活性の大きな向上を明らかとした。また白金ナノ粒子の析出によっても活性が向上することを明らかとし、そのメカニズムについても検証している。

第5章では各章の要約を記述し、論文全体を総括し、 TiO_2 ナノチューブアレイのグリセロール系電解液での作成と得られた TiO_2 ナノチューブアレイの特性について研究の結論をまとめている。

これは要するに、本論文の著者は、金属酸化物の構造体、特に TiO_2 ナノチューブに関する研究分野において、実用的価値の高い事実を見出し、金属・金属酸化物材料分野における学術上重要な示唆および知見を得ている。これらの成果は、 TiO_2 ナノチューブの応用を考えるうえで大切な指針となり、工学に寄与するところ大である。よって、本論文の著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があると認められる。