



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on influence of particle morphology on photocatalytic activity of titania photocatalysts : Preparation, characterization and photocatalytic activity of octahedral anatase titania particles [an abstract of entire text]
Author(s)	魏, 志順
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第11360号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58952
Type	doctoral thesis
File Information	Zhishun_Wei_summary.pdf



学位論文の要約

環境物質科学専攻：博士（環境科学）

魏 志 順

学位論文題名

Studies on influence of particle morphology on photocatalytic activity of titania photocatalysts: Preparation, characterization and photocatalytic activity of octahedral anatase titania particles

（酸化チタン(IV)光触媒の活性におよぼす粒子形状の影響—八面体形状アナターズ酸化チタン(IV)粒子の調製、構造と光触媒活性の評価に関する研究）

光触媒反応は、光触媒と呼ばれる材料が光を吸収して生じる励起電子と正孔が光触媒表面の化学物質をそれぞれ還元、酸化することによって起こる反応であり、反応の前後で光触媒が変化しないことが特徴である。したがって、光が照射されれば半永久的に使用できる。水中あるいは空気中の有機化合物の酸化分解による環境浄化や、この酸化分解反応に加えて、光触媒の表面が光によって超親水化する現象を利用した建物外壁やガラスのセルフクリーニング作用のある製品などがすでに実用化されている。代表的な光触媒である酸化チタンについて、製造法や原料、処理法などが異なる場合には、おなじ酸化チタン、すなわち TiO_2 という組成をもつものでもその活性が大きく異なることが知られている。したがって、光触媒活性が光触媒の構造・物性に依存することは容易に想像でき、高活性化すなわち一定量の光照射時により速く光触媒反応を進行させるために構造・特性を制御しようとする研究がさかんに行われているが、実際には、光触媒活性と構造・物性の間にどのような本質的な関係があるのかを知ることは非常に難しい。その理由の1つは、光触媒のそれぞれの構造・物性が独立に変化することではなく、互いに関連しており、1つの構造・物性の影響だけを抽出することが不可能であるためである。これは、光触媒に限らず材料化学に普遍的な問題点であるといえる。2つめの理由は、光触媒の原理から考えてどのような構造・物性が影響をあたえるのかが明確でないことにある。光を要しない通常の触媒反応では、構造がきまった活性点上で反応進行するため、その活性点を定量すれば活性は求められるが、光触媒にはそのような活性点がなく、光触媒のバルクと表面のさまざまな構造・物性が関与すると予想されるため、どのような構造・物性を対象にすればいいのかが不明である。

本論文は、以上述べた背景にもとづいて、酸化チタンの光触媒活性がどのような構造・物性に依存するかについての本質的な解明をめざして行った研究の成果を第2章～第3章にまとめたものであり、緒言を述べた第1章と結論を述べた第4章をくわえた構成となっている。

第1章では、研究の背景と概要について述べている。光触媒反応の原理とこれまでの研究の流れ、および本研究で用いる酸化チタンの性質とその製造法について概観するとともに、これまでの構造—活性相関の結果について述べ、上記のような問題点を明らかにした。この問題を克服する手法と

して八面体形状アナタース型酸化チタンに着目し、これを利用して酸化チタン系光触媒の構造—活性相関の本質的な解明をめざすことを示した。

第2章では、チタン酸ナノワイヤーを原料とする超音波照射—水熱合成法により8つの {101} 面が露出した八面体形状アナタース酸化チタンの合成法の詳細について述べるとともに、この試料のキャラクタリゼーションとして、粉末エックス線回折法による結晶（アモルファス）組成および結晶子径の測定、エックス線光電子分光法による粒子表面の元素組成、熱重量法による非酸化チタン成分量の定量、窒素吸着法による比表面積の測定、および、二重励起光音響分光法による格子欠陥（電子トラップ）密度の測定などについてその分析法の詳細を示した。また、光触媒活性の試験方法と参照光触媒について詳細に記述している。

第3章では、八面体形状アナタース酸化チタンの構造・物性と光触媒活性におよぼす前処理、超音波照射—水熱合成反応および焼成や磨砕などの後処理の実験条件の影響について予備的検討の結果を述べている。つぎにこれにもとづいて決定した標準的な合成プロセスの主要部分である超音波照射—水熱合成反応段階について、八面体形状アナタース酸化チタンの構造・物性と光触媒活性におよぼす水熱合成温度、水熱合成時間および超音波照射時間の影響について詳細に検討した。水熱合成温度については、得られたサンプルの結晶、非結晶および水分などの非酸化チタン成分量などの精密解析により、一部がプロトンに交換されたチタン酸カリウムナノワイヤーが水熱合成温度の上昇とともに、含水アナタース酸化チタンに変化し、それによってもって光触媒活性が向上した。水熱合成時間については、6時間程度までで上記の変化が完了し、それ以上の水熱合成時間ではほぼ一定の結晶サイズの八面体形状アナタース酸化チタンが得られることを明らかにした。これらの水熱合成条件をかえて調製したサンプルの光触媒活性は、より比表面積が大きくかつ結晶性が高いものが高い光触媒活性をしめす傾向が認められたが、八面体形状粒子の割合と活性の相関については不明であった。

つぎに、超音波照射時間の影響についてしらべたところ、試験した時間範囲内では、結晶（アモルファス）組成、結晶化度（アナタース結晶分率）、含水率、結晶子径、比表面積、結晶欠陥（電子トラップ）密度がほぼ一定の一連の試料が得られたが、これらに含まれる八面体形状粒子の含率は、超音波照射時間1時間のときが最大で、これより短くても長くても減少した。光触媒活性を測定すると、水溶液中の酢酸の分解反応およびメタノールの脱水素反応について八面体形状粒子の割合が高いほど活性が高いことをしめした。測定することができる構造・物性がほとんどおなじであることから、光触媒粒子の形状が光触媒活性に直接影響をおよぼすことが明らかになった。

第4章では、研究のまとめと結論について述べている。これまで、光触媒活性の構造・物性に対する依存性、とくに粒子形状が光触媒活性におよぼす影響に関する通説がほとんど根拠のない経験的なものであったのに対し、本論文の研究では、他の測定しうるすべての構造・物性がほとんどおなじでありながら、粒子形状だけが大きくことなる酸化チタン光触媒の調製に成功し、特定の結晶格子面だけを露出した粒子がきわめて高活性であることを、科学的な根拠にもとづいてはじめて明らかにした。これらの研究成果は、従来までの光触媒の研究にはなかった独創的な視点をもって光触媒活性の構造・物性依存性を解明したものであるといえ、とくに環境浄化にかかわる光触媒反応の開発について有用な知見をあたえたといえる。