



Title	アナタース型酸化チタンの特性と光触媒活性におよぼす粒子形状の影響に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	小林, 健太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13550号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74574
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kenta_KOBAYASHI_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士（環境科学）

氏名 小林健太

学位論文題名

アナタース型酸化チタンの特性と光触媒活性におよぼす粒子形状の影響に関する研究
(Study on influence of particles shape on characteristics and photocatalytic activity of anatase titania)

比較的高い光触媒活性を示すことで知られるアナタース型の酸化チタン(IV)（チタニア）は、{101}面だけを露出した八面体形状の粒子として天然で産出されることがあるように、アナタース型チタニアにおける{101}面は表面エネルギーが小さく安定であることが知られている。近年、鉱物産出の条件を模した水熱合成法により、八面体形状の粒子上下の頂点を切り落とし、不安定な{001}面が大きく露出した十面体形状アナタース型チタニア（DAP）が合成されている。この手法では不安定な{001}面を露出するために構造規制剤としてフッ素を加え、{001}面を安定化している。

DAPは市販のチタニアより高い光触媒活性を示すことから、特異的な形状にもとづく光触媒活性への影響が注目されている。特に高い光触媒活性の原因として、光吸収により生成したDAP内の励起電子と正孔が別々の結晶面に移動するため、電荷の再結合が抑制され、活性が向上すると報告されることが多い。しかし、この結論に導くにはいくつかの問題点がみられる。例えば、水熱合成したDAPの表面には構造規制剤が存在することなど、表面構造の違いの影響について議論されていない点があげられる。光触媒反応は光触媒表面で進行する反応であり、表面の構造が与える活性への影響が大きいことから、構造規制剤、表面構造の議論は重要である。そこで本研究では構造規制剤を含まないとされるコアキシャルフロー気相合成法に着目し、形状が制御されたアナタース型チタニアを合成し、粒子形状や表面構造が与える特性、光触媒活性への影響について議論することを目的とした。

第1章では、本論文の研究背景として形状が制御された光触媒粒子の調製と光触媒活性に与える影響、これまでの報告とそれらの問題点ならびに本研究の目的を述べた。

第2章ではコアキシャルフロー気相合成法により得られるチタニア粒子の形成機構ならびに、粒子形状と物性および光触媒活性の相関について検討した。コアキシャルフロー気相合成法では反応直後に急冷却されることにより体積当たりの表面積が最小となる形状を示し、DAPが得られると考えられてきた。しかし、合成されたDAPサンプルにおける{001}面が切り出される高さはばらつきが大きく、粒径の大きなDAPほど扁平な形状を示した。また、水洗浄後のサンプル表面に残存する塩素が検出されなかった。粒子の大きさと近傍の塩素濃度は相関すること、そして理論計算によるとアナタース型チタニア表面に配位する元素としてフッ素は安定であるのに対し塩素は不安定であることから、本研究では合成時に副生する塩素が構造規制剤として働くことにより形状が制御され、塩素は容易に取り除けるため構造規制剤が残存しないと考察した。

気相合成条件を制御することによりDAP、粒子間接合のみられるチタニア、球状のチタニアが得られた。結晶組成、比表面積が同等で形状が異なる3種のサンプルの光触媒活性を比較すると、DAP

が最も高く、球状チタニアの活性は低かった。これらの表面構造を評価するために電子トラップ密度のエネルギー分布についてDAPを基準として比較すると、接合サンプルは電子トラップの量が多く、球状サンプルは電子トラップの分布パターンが大きく異なった。このようにチタニア粒子の形状の違いにより表面構造は変化し、光触媒活性に影響を与えることが示唆された。

第3章では気相合成チタニアの結晶相転移挙動の評価を通じ、粒子形状がおよぼす熱的安定性への影響について議論した。チタニアにおいてアナターズは準安定相、ルチルは安定相であるが、形状がおよぼす結晶相転移への影響や、転移にともなう形状の変化についてはあまり議論されていない。本研究では一定の速度で測定温度を昇温しながらX線回折測定を繰り返す、温度制御X線回折測定により、測定温度ごとの結晶組成、結晶子サイズを算出し、相転移挙動を評価した。アナターズ型チタニアの2種の結晶子サイズの比であるアスペクト比から、粒子形状の温度変化をたどると、結晶相転移終盤に八面体形状を示唆する高いアスペクト比を示し、サンプル中に含まれる八面体形状のアナターズ型チタニアが熱的に安定であることが示唆された。

第4章ではDAPに対する結晶面選択的な金属微粒子の析出機構を検討した。DAPに対する光触媒反応を利用した金属/金属酸化物の析出は結晶面選択的で、それぞれ別々の結晶面に生じると報告されている。その原因は、光照射により生じたDAP中の励起電子と正孔の移動する結晶面が異なるためと考察される。しかし、析出物の位置から光触媒反応の位置を推定するこのような手法には、水熱法でもちいられる構造規制剤の影響が考慮されていない点、析出物の定量的な評価がなされていない点や微粒子の脱離の可能性について議論されていないなどいくつかの問題点がある。これらの点を考慮し、コアキシャルフロー気相合成法で合成したDAPを担体としてもちい、DAP上の析出微粒子の定量的評価法を確立し、かつ光触媒反応によらない金属コロイドの析出も試みた。金、白金を析出した結果、析出方法、金属種によらず、還元析出が進行するとされている結晶面に対して選択的な析出がみられた。特に光触媒反応の進行しない金属コロイドの析出においても結晶面選択的な析出であったことからチタニアの表面電位の影響に着目した。金属酸化物の表面電位は表面水酸基の酸解離状態により変化し、pHに依存することが知られている。金属微粒子析出時のpHを酸性にした場合、いずれの結晶面上にも金属微粒子が析出し、結晶面選択性は低下した。したがってチタニアの表面電位が露出結晶面により異なり、結晶面ごとの表面電位が正負で異なるようなpH領域における金属微粒子の結晶面選択的な吸着の機構が示唆された。

第5章では、本研究を総括した。本研究では構造規制剤を使用しないコアキシャルフロー気相合成法の合成条件を制御することにより、DAP、粒子間接合の多いチタニア、球状チタニアを合成することに成功した。少なくとも構造規制剤が残存しないこれらのサンプルについて表面構造の違いによる光触媒活性の違いがみられた。加えて、DAPに対する結晶面選択的な金属析出には結晶面ごとの表面電位の違いが寄与することが示唆された。構造規制剤が残存しないコアキシャルフロー気相合成法で合成されたDAPにおいてみられた金属微粒子析出機構が、これまで報告されている水熱合成DAPに対して当てはまるとは限らないものの、水熱合成DAPにおいても結晶面依存的な表面電位の影響については議論する必要があるといえる。半導体微粒子の形状がおよぼす性能を議論するうえで露出結晶面の表面電位や表面構造の違いを考慮する必要性を訴える本研究は、光触媒にかぎらず、触媒、担体など広い分野における、高性能化あるいはこれまで不明であった活性支配因子の解明に寄与できる知見であるといえる。