



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士（環境科学）

氏名 小林健太

審査委員 主査 教授 大谷文章

副査 教授 神谷裕一

副査 教授 八木一三

副査 准教授 高瀬舞（室蘭工業大学大学院工学研究科）

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)

環境浄化やエネルギー変換への応用が期待される光触媒のうち、もっとも研究例が多いのはアナタース型の酸化チタン(IV)（チタニア）である。近年、8つの {101} 面と2つ {001} 面から構成される十面体形状アナタース型チタニア（DAP）が構造規制剤をもちいる水熱法により合成され、その高い光触媒活性が粒子の形状に起因する、すなわち、光吸収により生成した励起電子と正孔がそれぞれ {101} 面と {001} 面に移動するために電荷の再結合が抑制されるためと報告されている。しかし、電荷分離とそれによる再結合の抑制を直接観察することは困難である。本研究では構造規制剤を含まないコアキシャルフロー気相合成法（以下「気相合成」）によりDAPを合成し、特性と光触媒活性におよぼす粒子形状の影響を考察した。

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あたえる影響について、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のべた。

第2章では、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光触媒活性の相関について検討した。これまで、気相合成法によってDAPが生じる理由は解明されていない。本研究では、合成時に原料の塩化チタン(IV)から副生する塩素が {101} 面より表面エネルギーが高い {001} 面を安定化させる構造規制剤として作用してDAPの形成を促進しつつ、水熱合成法の構造規制剤であるフッ素の場合とちがって水洗浄によって容易に除去できるため、生成物のDAPに塩素が残らないことをしめした。また、塩素を発生しない原料として、塩化チタン(IV)のかわりにチタンテトライソプロポキシドをつかった場合に、ほぼ球状の粒子がえられるのは、副生する水によってアナタース結晶のさまざまな格子面の表面エネルギーが一様に安定化されるためであると推察した。

合成条件を制御して得られたDAP、DAP粒子が融合した双晶および球状のチタニアのなかでは、DAPの光触媒活性がもっとも高く、球状チタニアは低かった。これらの粒子表面の電子トラップのエネルギー分布を逆二重励起光音響分光法により評価すると、粒子形状により分布が変化し、DAPではもっともエネルギー分布がせまく、均質であることが示唆された。粒子形状のちがいにより表面構造が変化し、光触媒活性に影響をあたえたものと考えられる。

第3章では、熱力学的準安定相であるアナタースから最安定相であるルチルへの結晶相転移におよぼす粒子形状の影響を検討した。温度制御X線回折測定によりもつめた結晶組成と結晶子サイズの温度依存性から相転移挙動を評価した。アナタース型チタニアにおける結晶子サイズの温度変化から、相転移終盤において八面体形状粒子の存在が推定され、サンプル中に微量存在する{101}面のみから構成される八面体形状のアナタース型チタニアが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。光触媒反応によるDAP上への金属と金属酸化物の析出はそれぞれ{101}面と{001}面において観測されることから、光照射により生じた励起電子と正孔がそれぞれの結晶面に移動すると推測されてきた。しかし、(1)構造規制剤の残存の影響の考慮、(2)析出面選択性の統計的評価、および、(3)初期析出物の移動可能性の考慮がない問題点があった。本研究では、(1)構造規制剤が残存しない気相合成DAPの使用、(2)多数の粒子の解析にもとづく統計的処理、および、(3)金属コロイドを原料とする還元をとまわらない場合の選択性を評価した。その結果、{101}面と{001}面の表面電荷により前駆体である金属クラスターの吸着が制御され、金属微粒子析出の面選択性が変化するという機構をあらたに提唱した。

第5章では、本研究を総括した。本研究では、気相合成法により得られるDAPが塩素を構造規制剤として形成されるものの、表面の塩素は容易に除去できることをあきらかにした。このDAPをもちいて検討した結果、結晶面選択的な金属析出には結晶面に依存する表面電荷が寄与することが示唆された。これは、従来の電荷分離説を排除するものではないが、これまでに報告された結果も矛盾なく説明できると考えられる。

半導体粒子の形状がおよぼす性能を議論するうえで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や電極などの材料の機能性向上やその支配因子の解明に寄与できる知見であるといえる。

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。