



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on changes in surface/bulk structure and photocatalytic activity of titania powders induced by braying [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	陳, 光奕
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7130号
Issue Date	2021-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/82406
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	CHEN_GUANGYI_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士（環境科学）

氏名 陳光奕

審査委員 主査 教授 大谷文章
副査 教授 神谷裕一
副査 准教授 加藤優
副査 助教 高島舞

学位論文題名

Studies on changes in surface/bulk structure and photocatalytic activity of titania powders induced by braying（磨砕による酸化チタン粉末の表面/バルク構造と光触媒活性の変化に関する研究）

分子状物質とくらべて固体物質の構造評価は容易ではない。これは、固体にはバルクと表面があることと、結晶ではないアモルファス構造も存在することに起因する。バルクの結晶構造について厳密な構造名の記述法があるのに対して、表面とアモルファスについてはそれがいないため、材料科学の長い歴史のなかで、表面とアモルファスの構造を無視して議論されてきたといえる。これは、両者について、巨視的な測定法がなかったこともひとつの原因である。申請者が属する研究室では、逆二重励起光音響分光法（reversed double-beam photoacoustic spectroscopy=RDB-PAS）を新規に開発し、これによって固体表面に存在する電子トラップ密度のエネルギー分布（energy-resolved distribution of electron traps=ERDT）を測定できることを示してきた。ERDTは表面構造を反映すると考えられ、これを利用すれば、アモルファス構造も評価できる可能性がある。本研究では、代表的な機能性金属酸化物材料である酸化チタン(IV)のルチル、アナターズおよびブルカイトの3種類の試料について、機械的磨砕処理によるアモルファス化と焼成による再結晶化を試み、アモルファスを含む構造変化をRDB-PASにより解析するとともに、粉末X線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）観察や比表面積測定などの通常分析法による結果と比較した。

第1章では、アモルファスを含む材料解析についてその背景を述べるとともに、本研究の目的を示した。

第2章では、磨砕・焼成などの試料の処理とさまざまな方法による構造解析の手法について述べた。

第3章では、市販ルチル酸化チタン粉末を1～10日間自動メノウ乳鉢によって磨砕し、その一部を773 K、空气中で焼成した試料についての構造解析結果、および、白金その場析出によるメタノール水溶液からの水素生成反応、空気存在下の酢酸の酸化分解による二酸化炭素生成反応および銀塩水溶液からの酸素生成についての光触

媒活性の測定結果を示した。磨砕により、いずれの光触媒活性は著しく低下し、焼成してもほとんど回復しなかった。しかし、SEM像で観測される粒子サイズと形状および比表面積は、小粒子化した10日磨砕試料をのぞいてほとんど変化はなかった。XRDパターンから計算したルチル結晶含率は磨砕とともに減少し、同時に非結晶成分含率が増大した。これらの結果は、粒子の表面が磨砕によってアモルファス化し、焼成によって一部が再結晶化することを示唆しているが、アモルファスの構造やなぜ773 Kで焼成しても非結晶成分が残存するのかについてはまったく不明であった。市販のアモルファス酸化チタンを参照試料とするERDT解析により、磨砕によりルチル表面がアモルファス化し、磨砕時間とともにアモルファス層が厚くなってルチルと接していない部分が生じること、焼成によってアモルファス相がルチルに再結晶化するが、結晶化の過程で格子不整合が生じて結晶化できないアモルファス相である粒界が生成することが示された。磨砕により低下した光触媒活性が、焼成によりルチル含率が増大しても回復しないのは、この粒界ためであると考えられる。

第4章では、市販アナターズ酸化チタンを磨砕および焼成した試料について検討した。磨砕により、アモルファス化するだけでなく、アナターズ結晶がルチル結晶に転移すること、磨砕で生じるアモルファス相がアナターズとルチルのいずれの表面にも形成されることから、ERDTパターンは複雑であったが、解析の結果、ルチルと比較してアモルファス化しやすいものの、焼成による再結晶化も容易で、粒界が生じにくく、結果として光触媒活性がある程度復活しやすいと思われる。

第5章では、市販ブルカイト酸化チタンを磨砕および焼成した試料について検討した。他の結晶型の場合とはちがい、磨砕前の試料がブルカイトと接していないアモルファスを含むこと、および、アモルファス化が進行しにくいことがERDT解析により示された。これは、磨砕前の試料が、ブルカイトおよびアモルファスの微粒子が集合した大きな二次粒子を形成しており、磨砕により、おもに、その二次粒子の一部が分離するため、ルチルやアナターズと比較して、光触媒活性の低下がさほど顕著でないのもアモルファス化の度合いが低いと結論した。

第6章では、以上の結果を総括した。これまでその構造が識別されることがなかったアモルファスについて、アモルファス単独相、結晶と接しているアモルファス相および粒界という少なくとも3種類があることをはじめて実験的に明らかにした。この解析手法は酸化チタンだけにかぎらず、ひろい範囲の固体材料に適用可能であり、これまで無視されてきたアモルファス相を含んだ議論が可能になることはまちがいない。金属酸化物やその混合物の構造の本質的な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。