



Title	Facile Fabrication of Various Titanium Oxide Particles for the Visible Light Photocatalytic Application [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	YU, Zhehan
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15175号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87139
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YU_Zhehan_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 YU Zhehan

審査担当者 主査教授 渡辺 精一
副査教授 柴山 環樹
副査教授 橋本 直幸
副査准教授 張 麗華

学位論文題名

Facile Fabrication of Various Titanium Oxide Particles for the Visible Light Photocatalytic Application

(可視光光触媒用途のための様々な酸化チタン粒子の容易な製造)

ナノテクノロジーは、世界で最も注目されている研究分野の1つである。ナノ材料はサイズ効果に伴うユニークな特性を示し、多くの研究分野で利用されている。なかでも金属酸化物材料の一種である二酸化チタン TiO_2 は、光触媒材料として最も広く使用されている材料であり、本研究でもこれを取り扱った。本学位論文は以下の構成になっている。

第1章では、この論文の概要を述べる。まず、金属酸化物ナノ材料のレビューを行ない、異なる結晶構造を有する TiO_2 に焦点を当てる。なお、本章では、他の金属酸化物材料についても言及する。次に、色素の構造(ローダミン B、メチレンブルー)と色素の一般的な光分解メカニズムを含む光触媒機構を要約する。

第2章では、 TiO_2 の製造について2つの異なる製造方法を報告する。優れた太陽熱水蒸発性能を有する黒色の TiO_2 ナノ粒子 (b-TiO_2) は、大気条件下で溶液プラズマプロセス (SPP) を使用して調製される。SPP 時に生成されるラジカルが、SPP 合成のためのいくつかの水-アルコール電解質環境を比較することによって、 b-TiO_2 形成において重要な役割を果たすことが見出された。本結果は、Ti 電極上の黒い TiO_{2-x} 層のラジカル誘発形成が b-TiO_2 形成に必要なことを示しているが、これは以前の研究では無視されていた。SPP 合成における b-TiO_2 形成のための2段階のメカニズムを提案した: (I) Ti 電極表面の予備酸化; (II) スパッタリングされた溶融 TiO_x クラスターの急冷および凝集により、 b-TiO_2 粒子が形成する。さらに、EC-SPSC 法は TiO_2 の製造にも使用される。EC-SPSC で TiO_2 を形成できることが証明できたが、生成物の形態は非常に不安定であり、さらなる研究が必要である。

第3章では、可視光を利用するために新しい種類の TiO_2 を作製した。この新しい TiO_2 は楕円体形状をしているため、 e-TiO_2 と命名した。 e-TiO_2 は単結晶構造であり、酸素空孔と低原子価 Ti 成分を有する。作製方法は、チタン板の酸化に過酸化水素を用い、微粒子形態制御や細孔導入にフッ化アンモニアを用いた。特性評価と計算により、合成された TiO_2 微粒子は、メソ細孔、単結晶構造、Ti(III) 成分を含むアナターゼ相であることが証明された。UV-Vis-NIR スペクトル解析から、 e-TiO_2 のバンドギャップが 2.4eV であり、典型的なアナターゼ材料 (3.2eV) よりもはるかに低いことを示した。ローダミン B とメチレンブルーは、市販の P25- TiO_2 と比較して、 e-TiO_2 の光分解試験のための染料として導入した。 e-TiO_2 は、可視光照明下でのローダミン B の光分解に対し

て、色素の吸着が優れており、その動力的定数は P25-TiO₂ の 4 倍であった。したがって、ワンステップ合成された e-TiO₂ は、可視光色素の光分解に対して高い効率を有する。

第 4 章では、TiO₂ サンプルの可視光活性を増加させるために、容易な改質法を考案した。チタンイソプロポキシド (TTIP) を原料 Ti 源として使用し、その後、それぞれ酸性およびアルカリ性溶液中で加水分解して、P25-TiO₂ と共に前処理 TiO₂ として異なる TiO₂ サンプルを作製する。この容易な改質方法には過酸化水素とフッ化アンモニアのみが使用され、可視光分解のために 3 種の TiO₂ サンプルを改質した。この方法は、結晶性 TiO₂ のルチル型からアナターゼ型への変換を促進し、比表面積を増加させ、改質後にサンプルのバンドギャップがより低いエネルギー (2.2~3.0eV) に移行する可能性がある。可視光分解試験のために、3 つの改質サンプルはすべて、より高い可視光分解効率を示した。ローダミン B およびメチレンブルー分解の最高反応定数は、それぞれ P25 の 7 倍および 2 倍である。さらに、アルカリ溶液中で TTIP によって作製された TiO₂ およびその改質サンプルは、メチレンブルー色素の最も高い吸着を示し、その吸着率は P25 の 9 倍に達する。したがって、本簡易改質は、可視光下での TiO₂ の光触媒能を効果的に改善することができる。

第 5 章では、学位論文の全体的な結論をまとめた。

全体として、本論文は、可視光の利用を強化するための TiO₂ 金属酸化物材料の強化に関する一連の体系的な研究を提示している。本研究は、TiO₂ 材料の可視光活性を改善するための 3 つの異なる手法を開発した。新しい TiO₂ を製造することは、所望生成物を直接得ることができる点において画期的である。しかし、2 つの手法により生成した b-TiO₂ と e-TiO₂ ナノ粒子ともにその収率は低く、さらなる研究を必要としている。その点、H₂O₂ + NH₄F を使用することは、TiO₂ の可視光活性能を改善する改質方法である。さらに、当該手法は、高い収率を有し、改変法と組み合わせることが可能である。したがって、当該手法は将来の研究の焦点となるであろう。

これらの研究結果は、光触媒研究において広く利用されている TiO₂ を用いたナノ材料開発に関する新たな知見を与えるものであり、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。