平成 26 年度博士論文

結晶化ガラスのナノ構造形成と光触媒特性に関する研究

東北大学工学研究科　応用物理学専攻
光物性学分野　藤原研究室
B2TD3008　吉田 和貴

Study on nano-structure formation and photocatalytic property of crystallized glass

Photocatalyst is expected as new environment-friendly material because this material has various functionalities by light absorption without no generation of global warming gases. Nowadays, photocatalysts are applied for the artificial flower with air purification ability or architectural paint with antifouling ability. Among many functionalities, the most typical ability of photocatalysts is "hydrogen generation by water splitting." However, the application of water splitting has not been achieved yet. From the viewpoint of industrial use, large bulk photocatalyst is needed, but main research object is powder material in many reports. Why do researchers not study about bulk photocatalysts? The big reason is that bulk materials have lower specific surface area than powder. Because photocatalytic reaction occurs at material surface, high specific surface area means that the material has many active sites for photocatalytic reaction. Therefore, technique for development of bulk material with high specific surface area is necessary to fabricate the bulk photocatalyst.

In this study, I attempted fabrication of bulk photocatalyst with high surface area by use of crystallized glass. The technique for the achievement of high surface area is chemical etching of crystallized glass. I tried fabrication of nano-structured ceramics (NSC) which has nano sized asperity at surface by chemical etching, and I investigated the effect of chemical etching on the photocatalytic activity of crystallized glass. Base glass system is TiO_2–B_2O_3–ZnO–Al_2O_3 system in which TiO_2 crystallization had already confirmed. The main glass composition in this study is $15TiO_2$–$50B_2O_3$–$25ZnO$–$20Al_2O_3$–$xSiO_2$ glass (x = 0, 1, 5). SiO_2 was added for control of the chemical durability of crystallized glass.

The crystalline phase after heat-treatment depended on the heat-treatment condition and x, the SiO_2 content. Under low heat-treatment temperature or large x, main crystalline phase was anatase. On the other hand, rutile was precipitated as main crystalline phase under high heat-treatment temperature or small x. This result means that we can achieve the selective crystallization of TiO_2 (anatase or rutile) situationally. From surface observation by SEM, grains with several dozen nanometers were created at the surface after etching (Fig. 1). Since the crystalline phase after chemical etching was TiO_2, I succeeded in fabrication of TiO_2-precipitated NSC. Nano asperity at surface leads the increase of specific surface area. Actually, specific surface area after chemical etching was 5.5 times larger than non-etched sample. And more, atomic ratio of Ti near surface also increased after chemical etching. Photocatalytic activity of crystallized glass was estimated by generation speed of hydrogen gas (Fig. 2). Generation speed before and after chemical etching were 0.07 and 1.09 μmol/h, respectively. Etched sample had 16 times higher activity than non-etched one. This means that NSC fabrication is effective method for development of novel bulk photocatalyst with high catalytic activity. As compared with commercial TiO_2 (P-25), TiO_2-precipitated NSC has 4 times larger activity (gas generation speed per unit area) than P-25, so, it is implied NSC is suitable material for industrial application.

Additionally, defects in photocatalytic material also affect the catalytic activity. In the case of TiO_2, Ti^{3+} derived from excess electrons and oxygen vacancy are principal defects. These defects are generated in reduction atmosphere. Therefore, to investigate the effect of defects introduction on catalytic activity, I fabricated precursor glass in reduction atmosphere by addition of carbon powder to raw materials. ESR signal intensity derived from Ti^{3+} defects in glass and crystallized glass can be controlled by additive amount of carbon. Since thermal property and crystallization behavior did not change, I succeeded in fabricating TiO_2 crystallized glasses with different defect content. Crystallized glass with high defect content indicated higher catalytic activity than that with low defect content. Because crystallization behavior did

not depend on additive amount of carbon, this difference was resulted from the defect content only. The materials into which we can induce mass defects easily are needed to get the benefit of defects introduction. From the perspective of defects introduction, glass or crystallized glass are more suitable material than crystal materials. Since crystallized glass is metastable material, we can achieve the special crystallization behavior by use of crystallized glass. For example, anatase (metastable TiO_2 phase) was precipitated firstly by heat-treatment in TiO_2–B_2O_3–ZnO–Al_2O_3–SiO_2 system. Furthermore, although ESR signal derived from Ti^{3+} defect was not observed in commercial TiO_2 powder, the signal was observed in TiO_2 crystallized glass. In this case, precursor glass was made from carbon non-additive composition. Therefore, it is expected that crystallized glasses can contain a large amount of defects basically. This property is another reason why crystallized glass is suitable material for novel bulk photocatalyst.

In this study, I succeeded in improving the photocatalytic activity of TiO_2 crystallized glass by NSC fabrication (chemical etching) and defect introduction. These results shows NSC fabrication and defect introduction can be applied to not only TiO_2 crystallized glass but all glass system in which photocatalytic crystal was precipitated. And more, the most suitable condition for fabrication, e.g. glass composition, heat-treatment condition, defect content, leads much higher activity. Therefore, there is no doubt that crystallized glass will take a key role as novel bulk photocatalyst in future energy society.

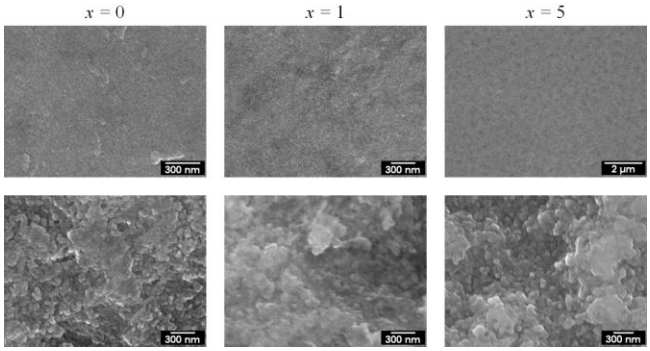


Fig. 1 Surface morphology of TiO_2 crystallized glasses. Upper image: before chemical etching. Lower image: after chemical etching. Nano grains and nano asperity were observed at surface after chemical etching.

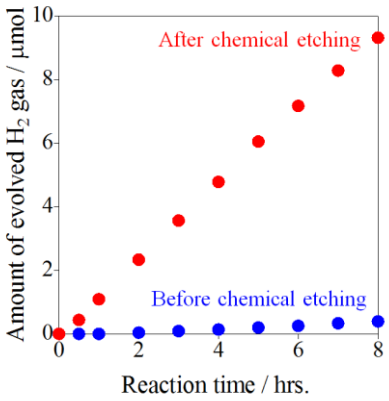


Fig. 2 Amount of evolved H_2 gas by photocatalytic reaction of TiO_2 crystallized glass. Glass composition: x = 5.

目次

第 1 章　序論.....1

1. 1. 現代社会におけるガラス材料.....1

1. 2. 結晶化によるガラスへの機能性付与.....1

1. 3. 環境調和型材料としての光触媒.....2

1. 3. 1. 光触媒の反応機構.....2

1. 3. 2. 光触媒反応による水分解.....3

1. 3. 3. バルク光触媒材料の必要性.....4

1. 4. ナノ構造体（Nano-structured ceramics; NSC）による光触媒の作製.....5

1. 4. 1. 結晶化ガラスの欠点.....5

1. 4. 2. ナノ構造体（Nano-structured Ceramics; NSC）作製による比表面積向上.....6

1. 5. 本研究の目的および本論文の構成.....7

1. 5. 1. 本研究の目指す応用.....7

1. 5. 2. 本論文の構成.....10

1. 6. 参考文献.....12

第 2 章　ボレート系結晶化ガラスの耐酸性調整とエッチングによる構造変化.....13

2. 1. エッチングによる構造誘起.....13

2. 2. SBN 結晶化ガラスによる光触媒の作製.....14

2. 2. 1. リン酸塩系ガラスによる作製.....14

2. 2. 2. ボレート系 SBN 結晶化ガラスの作製とその光触媒活性.....15

2. 3. 実験方法.....19

2. 3. 1. ガラス試料作製.....19

2. 3. 2. 物性評価　－ラマン分光法－.....19

2. 3. 3. 本ガラス系で観測されるラマンモード.....21

2. 4. 結果及び考察　－SiO_2 添加による構造形成－.....22

2. 4. 1. 前駆体ガラスのラマンスペクトル解析.....22

2. 4. 2. 結晶化ガラスのラマンスペクトル解析.....23

2. 5. 小括.....26

2. 6. 参考文献.....27

第 3 章　選択的結晶化とナノ構造体の作製 28

3. 1. 光触媒としての酸化チタン（TiO_2）..... 28

3. 2. TiO_2 結晶 28

3. 3. TiO_2 結晶化ガラス 29

3. 3. 1. CaBBAT 系結晶化ガラス 29

3. 3. 2. TBZA 系結晶化ガラス 30

3. 3. 3. 本研究で扱う TiO_2 結晶化ガラス 31

3. 4. 実験方法 32

3. 4. 1. TBZA ガラスの作製 32

3. 4. 2. 物性評価手法 33

3. 5. 実験結果および考察 35

3. 5. 1. TBZA ガラスの再現性 35

3. 5. 2. TiO_2 の選択的結晶化 35

3. 5. 3. TEM による内部組織観察 40

3. 5. 4. エッチングによる NSC の作製 42

3. 6. 小括 45

3. 7. 参考文献 46

第 4 章　NSC 作製による光触媒活性の向上 47

4. 1. 光触媒活性の測定法 47

4. 2. 閉鎖循環系を用いた光触媒活性の測定 48

4. 2. 1. 閉鎖循環系 48

4. 2. 2. 助触媒 49

4. 2. 3. 犠牲剤 50

4. 3. 光触媒活性の測定条件およびその他の評価手法 50

4. 4. NSC 作製による光触媒活性の向上とその要因 52

4. 4. 1. NSC 作製による光触媒活性の向上 52

4. 4. 2. 触媒活性向上の要因①：比表面積の上昇 52

4. 4. 3. 触媒活性向上の要因②：TiO_2 の表出 54

4. 4. 4. 触媒活性向上の要因③：散乱光の有効活用 55

4. 5. 光触媒活性の組成依存性 56
4. 6. 既存試料との比較 58
4. 6. 1. 既報の光触媒結晶化ガラスとの違い 58
4. 6. 2. P – 25（TiO_2 粉末）との比較 59
4. 7. 小括 61
4. 8. 参考文献 62
第 5 章　欠陥導入による触媒活性向上の試み 63
5. 1. 光触媒と欠陥 63
5. 2. TiO_2 の欠陥と光触媒活性 64
5. 3. 結晶化ガラスと欠陥 66
5. 4. 実験方法 68
5. 4. 1. 炭素添加による還元雰囲気中でのガラス作製 68
5. 4. 2. 欠陥評価手法 69
5. 5. 実験結果および考察 72
5. 5. 1. 前駆体ガラスにおける欠陥評価 72
5. 5. 2. 結晶化ガラスにおける欠陥評価 75
5. 5. 3. 欠陥導入による光触媒活性への影響 77
5. 6. 欠陥導入における結晶化ガラスの優位性 80
5. 7. 小括 81
5. 8. 参考文献 82
第 6 章　総括 83
6. 1. 本研究で得られた成果 83
6. 2. 今後の課題と発展性 84
6. 3. 研究業績 85
謝辞 90

第 1 章　序論

1. 1. 現代社会におけるガラス材料 [1) – 3)]

ガラスの歴史は紀元前 3000 年まで遡り，エジプトなどにおいて装飾品や容器などに用いられていた。現代社会においては窓ガラスを初めとして，光ファイバやスマートフォンなどのディスプレイに利用され，私たちの生活に必要不可欠な材料の一つである。このように幅広く応用されている背景にはガラスの持つ特徴が大きく関わっている。以下にその特徴を挙げる。

- 光の散乱が非常に少なく，可視光線に対して透明
- 用途に応じて任意の大きさで製品を大量生産可能
- 各成分を任意の比率で混合し作製することが可能

特に，任意の大きさで大量生産できる点は工業的に非常に有利な特徴であり，ガラス製品を安価で供給できることにつながる。

1. 2. 結晶化によるガラスへの機能性付与 [1) – 3)]

ガラス材料の特徴の一つである高い透明性は，ガラス中の原子配列に起因する。Fig. 1-1 にガラス中における原子配列の模式図を示す。Fig. 1-1 における左図は最も代表的なガラスであるシリカガラス（SiO_2）である。シリカガラスに限らず全てのガラス材料は Fig. 1-1 左図のように各原子がランダムに存在しており，原子間の結合距離や結合角が様々な大きさをとる。このような構造を非晶体と呼び，多結晶体に見られる粒界が存在しないため光が散乱されない。これに加え構成成分が可視光領域で光吸収を示さなければ，作製されるガラスは無色透明となる。

また，Fig. 1-1 右図はシリカガラスに対し，アルカリ元素（Na_2O）を添加して作製したガラスの模式図である。ガラスを構成する元素のうち，SiO_2 や B_2O_3，P_2O_5 などの共有結合性の高い酸

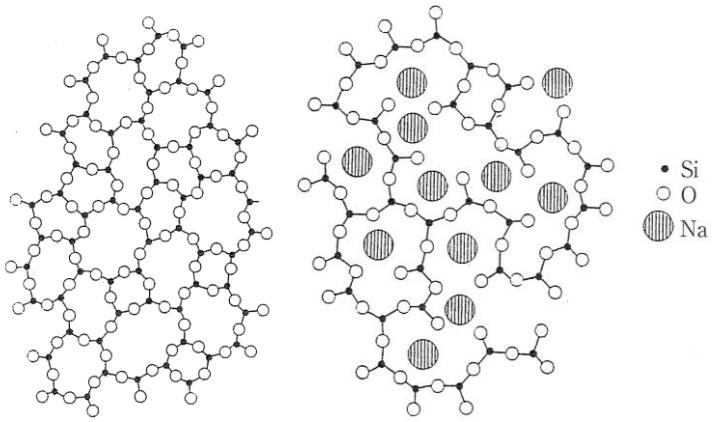


Fig. 1-1　シリカガラス（左）およびアルカリ珪酸塩ガラス（右）の構造模式図 [2)]

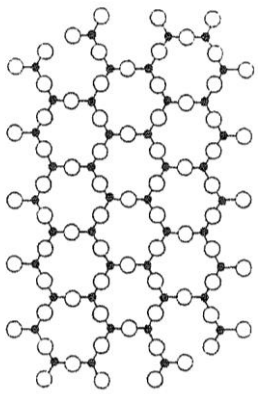


Fig. 1-2　水晶の構造模式図 [2)]

化物は網目形成酸化物（glass network former）と呼ばれ，ガラスの基本的な骨格を形成する。一方，アルカリ元素などイオン結合性の高い酸化物は修飾酸化物（glass network modifier）と呼ばれ，ガラス骨格を切断しガラスの性質（溶融温度や融液粘度）に影響を及ぼす。この他に，Al_2O_3 や ZnO などは中間酸化物（intermediate oxide）と呼ばれ，ガラス中では網目形成酸化物と中間酸化物両方の役割を担う。

しかしながら，ガラス材料はランダム構造が故の欠点も有している。光非線形性や光触媒特性などアクティブな機能性は原子が規則正しく配列した結晶でしか発現しない。Fig. 1-2 に代表的な結晶である水晶の原子配列を示す。Fig. 1-2 のように結晶中では隣り合う原子との距離や角度が厳密に決まっており，それが乱れることはない（結晶の並進対称性）。こうした構造をとることによって前述したアクティブな機能性が発現する。そのため結晶のような規則的な原子配列を有さないガラス材料は高い透明性の他に機能性を有することはほとんどない。だが，もしガラス材料に結晶の機能性を付与することができれば，安価なガラスを基礎として新規結晶材料の作製が可能となる。その手法が「ガラスの結晶化」である。

ガラスは長距離秩序を持たない構造（Fig. 1-1）を有しているため，秩序構造を有する結晶（Fig. 1-2）と比較して熱力学的に非平衡な状態である。そのため，原子やイオンが動くことのできる温度（ガラス転移温度；T_g）以上に加熱・保持すると熱力学的に平行な状態である結晶へ転移する。この現象を「ガラスの結晶化」と呼び，この処理を施したガラスは結晶化ガラスと呼ばれる。結晶化ガラス中ではガラスと結晶という異相が共存しているために粒界が発生し，光散乱の原因となる。そのため，ガラスの特徴であった透明性は失われてしまうためガラスの結晶化は望ましくない現象と考えられている。しかしながら，この現象を利用した製品も存在する。例えば結晶化によって生じた結晶の高い拡散反射率や結晶化による対候性の向上を利用して建材に利用がされている。[4] このように結晶化ガラスでは析出した結晶が持つ機能性を発現させることができ，ガラス材料の持つ賦形性を利用してこれまでに実現不可能だった材料の作製が期待される。

1. 3. 環境調和型材料としての光触媒

1. 3. 1. 光触媒の反応機構 [5), 6)]

固体の特性および反応性を決める要因は電子であり，結晶中ではそれぞれの原子の中にあった電子の一部は元の原子の近くだけではなく，結晶全体に広がって存在している。原子や分子の電子エネルギー準位は量子化されとびとびの値をとるが，結晶状態では原子のエネルギー準位が別原子の準位によって影響を受け，エネルギーの幅を持った何本かのバンドを形成する（バンド構造）。バンドとバンドの間には電子の存在できないバンドギャップが存在している。また，各バンドの中に入ることができる電子数は結晶によって決まり（Fig. 1-3），導体の場合［Fig. 1-3 (a)］にはその最大数の一部であるため僅かな熱エネルギーでバンド内の空準位に遷移することができる。結果としてこれが電気伝導性を示す。一方で，半導体や絶縁体［Fig. 1-3 (b), (c)］ではバンド

一杯に電子が入っており（価電子帯），それより上のバンド（伝導帯）には電子は入っていない。価電子帯に空準位がなく伝導帯まで遷移するためのエネルギーも高いため，僅かな熱エネルギーでは電子の励起は起こらない。しかし，紫外線などバンドギャップより大きなエネルギーを持つ光を照射すると，価電子帯の電子が伝導帯へ移る光励起が起こる。このときに，価電子帯には電子の空きである正孔が生じる。これらの大部分は再結合し熱として失活するが，一部は拡散し表面に達する。電子および正孔はそれぞれ高い還元力，酸化力を持つため表面で反応活性種（O_2^-および･OH）を生成し「光触媒反応」を誘起する（Fig. 1-4）。

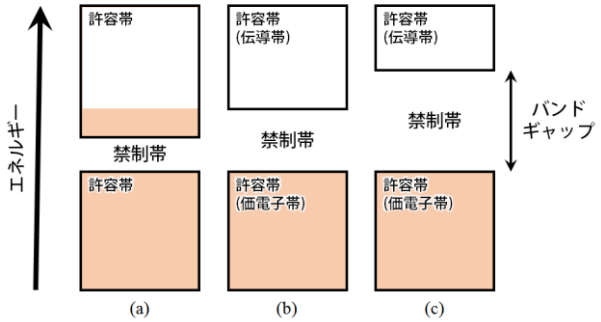


Fig. 1-3　物質のバンド構造

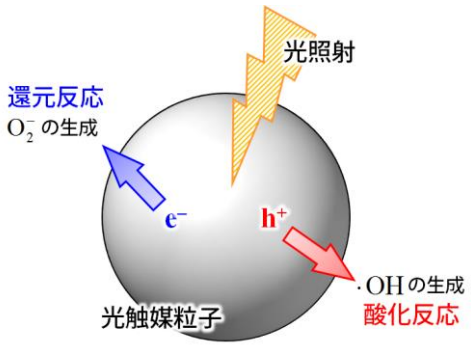


Fig. 1-4　光触媒の反応機構

1. 3. 2. 光触媒反応による水分解 [5), 6)]

光触媒反応は，Fig. 1-5 に示すように 2 つの種類に分けられる。酸素を用いた有機物の光酸化反応のような分解は一般的にはダウンヒル反応となるため，不可逆的に反応が進行する。現在の光触媒研究ではこのタイプの反応が精力的に行われている。一方で，水の水素と酸素への分解は，ギブスの自由エネルギー変化が大きな正の値（$\Delta G_0 = 237$ kJ/mol）をとるアップヒル反応になる。この反応は植物が行う光合成と同様に，光エネルギーを化学エネルギーに変換する反応であるため，光触媒による水の分解反応は人工光合成と呼ばれている。

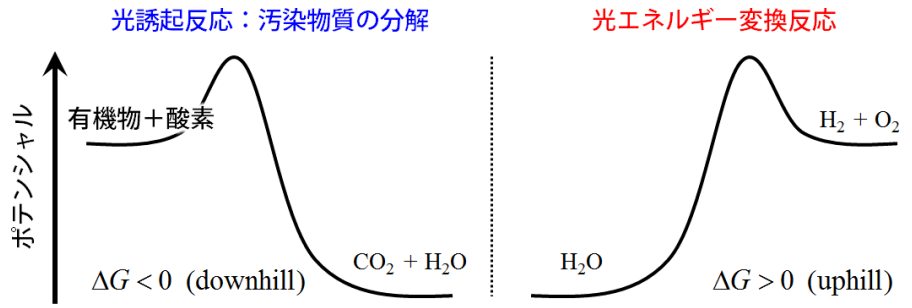


Fig. 1-5　光触媒反応の種類

2011 年 3 月に発生した東日本大震災以降，エネルギーに対する日本の見方は 180 度変わり，原子力発電の是非に関して現在でも議論がなされている。大きな問題とされている点が，放射線対策である。一度外部へ漏洩した放射線に対する処理は非常に難しく，周囲の環境が元に戻るまでには非常に長い期間を要する。そのため，原子力発電など設備が複雑なものや，管理が難しいエネルギー源に代わる新たなエネルギー製造法の確立が望まれる。

特に，現在の水素製造法に関しては天然ガスなどの化石燃料を原料としていることが問題になっている。これは，化石燃料の枯渇を促進するほかにも水素製造の過程において一酸化炭素など有害な気体の発生を伴うためである。理想的な水素製造法としては，自然エネルギーを利用して水から水素を取り出す手法であると考えられており，光触媒反応を使った水の分解はエネルギーや環境問題を解決する上で非常に有望であると言える。このような観点から光触媒は環境調和型の材料であると言えるだろう。

1. 3. 3. バルク光触媒材料の必要性

光触媒材料の性能を決める要素は，①：バンド構造（光の波長に対する応答），②：光励起によって生成したキャリアの寿命および移動のしやすさ，③：光触媒反応のための反応活性点が挙げられる。[7] 特に③に関しては，光触媒反応が表面反応であることを考慮すると材料の比表面積が大きければより有利な材料であることを意味する。そのため，現在の光触媒研究においてはより高い活性を得られる粉末を利用した報告が多い。[7－9] しかしながら，水分解による水素生成を工業的に大規模で行う場合を考えると粉末材料は不都合な点が存在する。まず，最大限に光触媒の性能を利用するには水中で沈殿しないように常に撹拌を行い，分散させる必要がある。また，定期点検や反応セル（水槽）の清掃などでセル内をカラにする場合，壁面に粉末が付着してしまうなど時間と労力を要する。そのため，工業的応用を考えた場合にはバルク材料の特徴を活かした光触媒が必要となる。バルクであれば常に撹拌する必要もなく，材料を抜き差しするだけでセル内をカラにすることも容易になる（Fig. 1-6）。

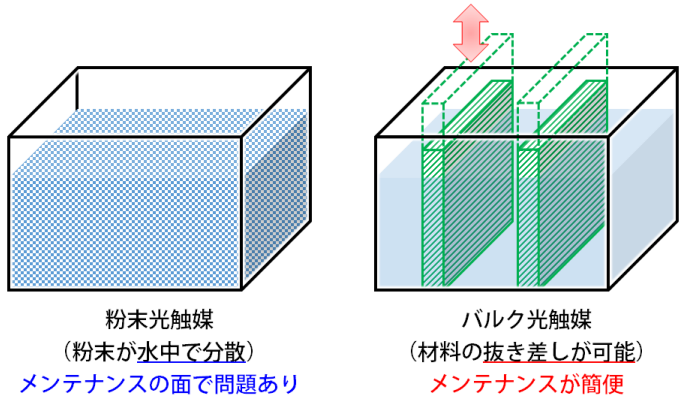


Fig. 1-6　粉末光触媒の欠点とバルク光触媒による解決

ただしバルク光触媒を作製するとしても，単に単結晶育成による作製では要する時間が非常に長くなり，また大きな材料はできないため，単結晶育成は工業的利用には適していない。これまでの報告では，ガラス基板上に粉末光触媒を接着させる手法（建材用塗料など）や薄膜 [10), 11)] のものが複数存在し，これら材料はバルク光触媒として利用することが可能であると考えられるが，この方法にも重大な問題点が存在する。ガラス基板などへ接着する場合，接着剤による固定の影響で粉末が持つ最大の利点である比表面積が失われる（Fig. 1-7 左）。また，光触媒反応は非常に強力な酸化還元反応であるため接着剤自身が分解されてしまう恐れがあり，十分に選定を行わなければならない。他方，薄膜の場合では非常に薄い膜を基板上に製膜するため，物理的な破壊（割れ，衝撃）などに弱く，また膜自体が剥離することが考えられる（Fig. 1-7 右）。以上のことから，現手法では長期間（年単位）利用できるバルク光触媒の作製は難しく別な製造法を開発する必要があると言える。本研究ではこの問題の解決法として結晶化ガラスの利用を提案する。

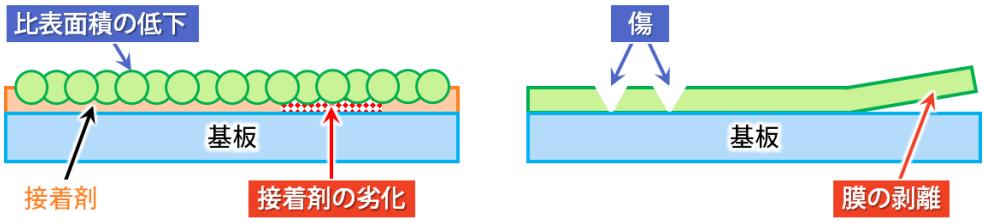


Fig. 1-7　基板への接着と薄膜による作製の問題点
（左：基盤への接着，右：薄膜）

1. 4. ナノ構造体（Nano-structured Ceramics; NSC）による光触媒の作製

1. 4. 1. 結晶化ガラスの欠点

前節で記述したように，現行の粉末光触媒や薄膜を利用してバルク光触媒を作製するには材料としての利点を失うなど致命的な問題点がある。さらに，工業的利用を考えた場合には大型材料が必要となるため，これら手法は適していない。一方で，結晶化ガラスは 1. 1.や 1. 2.で述べたように安価で大型な材料を作製することができる。また，巨大な一枚のガラス板を作製したのちに熱処理を行うことで光触媒結晶を析出させれば，これまでの方法では作製が困難な巨大な光触媒材料の作製が可能であると考えられる。

しかしながら，結晶化ガラスや他のバルク材料は粉末と比較して大きな欠点を有している。それは比表面積の低さである。Fig. 1-8 は同じ体積をとった場合における粉末とバルク試料の表面積を違いを示している。このグラフでは計算を簡単にするために粉末を長さ 1 の立方体とし，バルク材料はその立方体をつなげたものであると仮定している。非常に単純な計算ではあるが，粉末が他の材料よりも大きな表面積を有することが分かる。表面反応である光触媒反応にとって比表面積の低さは，活性点の減少つまり触媒活性そのものの減少につながる。そのため，結晶化ガラスを用いて光触媒材料を作製する場合には何らかの処理を施すことで材料の持つ活性を上昇させる必要がある。

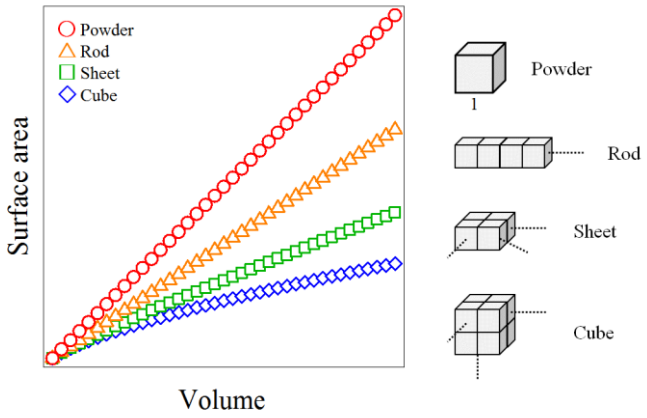


Fig. 1-8　材料形態ごとの体積と表面積の関係

1. 4. 2. ナノ構造体（Nano-structured Ceramics; NSC）作製による比表面積向上

大規模な利用を考慮した場合，触媒活性を向上させる手法は簡便であることが望ましい。そこで，本研究では化学エッチングに注目した。これはガラスの相分離現象とそれを利用した多孔質ガラスの作製に用いられる手法である。その作製原理はガラスを異なる 2 相に分離させ，その相間の化学的耐久性の違いを利用するものである。つまり，化学エッチングを施すことにより耐久性の低い相を除去することによって多孔質ガラス（Fig. 1-9）は作製される。この多孔質ガラスは複雑な構造をしており，内部にまで空隙を持つため他のバルク材料と比較して非常に高い比表面積を持つ。過去の報告では，多孔質ガラスにすることで比表面積が 10 万倍になるというものが存在し，それによる光触媒材料への応用も考えられている。[12) – 14)] しかしながら，多孔質ガラスを利用する場合には内部にまで光が届くかどうかが疑問である。試料の一番外側に存在する結晶が優先的に光吸収をすることは確実であり，たとえ内部にまで光が侵入したとしてもその光強度が非常に弱くなってしまい触媒活性への影響が小さくなることが考えられる（Fig. 1-10）。そのため，本研究では結晶化ガラスの最表面だけに注目し，ガラス中に光触媒結晶を析出させた後に余分な相を除去することによって結晶化ガラス表面にナノメートルオーダーの構造を誘起することを目指した。以降，表面にナノ構造を有するバルク材料を NSC（Nano-structured Ceramics）と定義する。Fig. 1-11 に NSC 作製のフローチャートを示す。①：初めに均質で透明な前駆体ガラスを作製する。②：その後，光触媒結晶が析出する温度で熱処理をすることで結晶化ガラスを得る。③：最後に化学エッチングを結晶化ガラスに施し目的結晶以外の相（副結晶相や残存ガラス相）を除去し，表面にナノ構造を誘起する。この手法は非常に簡便なものであり，「ガラスの結晶化」と「結晶と異相との化学的耐久性の差」を上手く利用したものであると言える。また，NSC を用いると粉末を固定するための接着剤を必要とせず目的結晶相はその他の相によって固定された状態になる。これにより，薄膜のような剥離現象は発生せず長期間利用ができるバルク光触媒となる。比表面積に関しても表面に複雑な構造を誘起することで向上を図ることができる。このように，NSC はこれまで課題となっていた「高い比表面積を有するバルク材料」と「長期間の使用に耐えうる素材」の 2 つの課題を克服するための有効な材料であると言える。

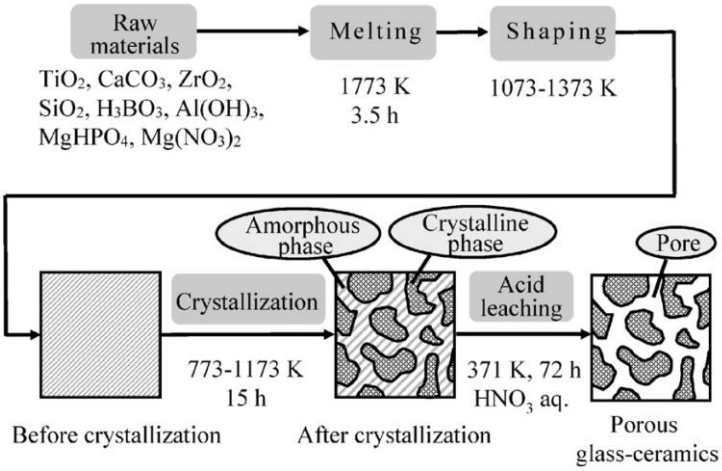


Fig. 1-9　ガラスの結晶化（相分離）を利用した多孔質ガラス作製方法 [12)]

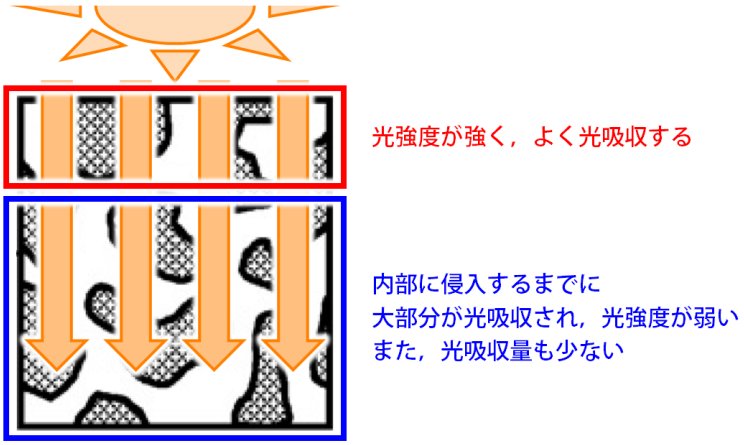


Fig. 1-10　多孔質ガラスを試料した光触媒の問題点
（多孔質ガラスの模式図は参考文献 12 より引用）

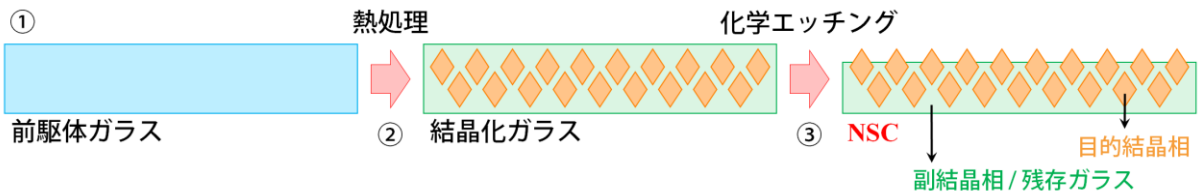


Fig. 1-11　NSC 作製のフローチャート

1. 5. 本研究の目的および本論文の構成

1. 5. 1. 本研究の目的と目指す応用

本研究では，上述したようにガラスを基本的な材料とし新規光触媒材料の創製を目指す。具体的な内容を以下に示す。

① 光触媒結晶の析出した結晶化ガラスの作製とその作製条件の最適化
② 化学エッチングによるナノ構造の誘起
③ NSC 作製による光触媒活性の変化とその考察

NSC 作製により光触媒活性の向上が確認されれば，工業的に有利な特徴を持つ光触媒となることは間違いない。ガラスを基本としているため大型化や大量生産が非常に容易であり安価な材料を提供することができる。特に本材料は水素製造のための大型プラントへの応用を視野に入れている。東京理科大学総合研究機構「光触媒国際研究センター」のホームページには，「光触媒が活躍する未来社会像」として今後光触媒が目指す応用に関する図が記載されている（Fig. 1-12）。この社会像においてもソーラーハイドロジェン製造や水素ステーションなど水素燃料に関する項目が存在する。この水素燃料を安定的に製造するには大型施設が必要となる。その施設で本研究が提案する結晶化ガラスを使った光触媒材料が大いに活躍する。その使用例を Fig. 1-13 に示す。



Fig. 1-12　光触媒が活躍する未来社会像（光触媒国際研究センターHP より）

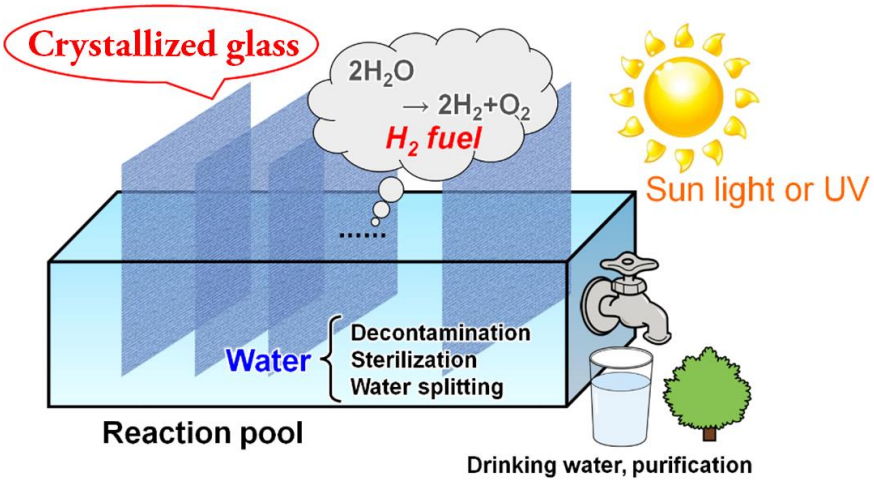


Fig. 1-13　光触媒結晶化ガラスを用いた多機能セル

本研究では光触媒結晶化ガラスを大規模施設で活用することを想定している。Fig. 1-13 のように，巨大な水槽を用意しその中に光触媒結晶化ガラスを使って作製した NSC を立てて挿入する。これにより，光照射による水分解ができるだけではなく，水質浄化の機能を同時に発現するなど多機能性を有したメガソーラー施設の建設が可能となる。このような大型施設のためのバルク光触媒を作製するためにはこれまでの手法では非常に難しく，ガラスのように一度に大量の基板を作製できる特徴が必要となってくるため，結晶化ガラスでなければ実現し得ないものであると考えられる。

1. 5. 2. 本論文の構成

本論文の構成および内容を以下に示す。

第１章　序論

本研究における背景を説明し，結晶化ガラスを用いた光触媒材料の作製が既存材料にはない優位なものであることを提案する。

第２章　ボレート系結晶化ガラスの耐酸性調整とエッチングによる構造変化

修士課程において作製した $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$（SBN50）結晶化ガラスはエッチングを施すことにより光触媒活性を示した。この成果は SBN50 の光触媒活性に関する初めての報告であった。作製したガラス系は SiO_2 添加をすることによりエッチング後もバルク体を維持することができ，これは SiO_2 添加によってエッチング後にバルク体を維持するための骨格が形成されていると予想されていた。本章では，SiO_2 添加による非晶質ネットワーク形成の確認をし，SiO_2 添加が他のガラス系においても有用であることを示す。

第３章　酸化チタン結晶化ガラスによる選択的結晶化と NSC の作製

光触媒として最も知られている結晶が酸化チタン（TiO_2）である。我々のグループでは TiO_2 結晶化ガラスとして $TiO_2 – B_2O_3 – ZnO – Al_2O_3$ 系ガラスを見出しており，本章ではそのガラス系を利用して NSC の作製を試みる。その前段階として，ガラス試料の熱処理条件や SiO_2 添加によって TiO_2 の結晶型（Anatase および Rutile）を選択的に結晶化させることに成功した。また，作製した結晶化ガラスに対して化学エッチングを施すことにより，NSC の作製に成功した。この結果により比表面積の上昇と TiO_2 の試料表面への表出が明らかとなり，エッチングによる光触媒活性の向上が示唆された。

第４章　NSC 作製による光触媒活性の向上

前章で作製した結晶化ガラスおよび NSC の光触媒活性を測定した。その結果，エッチングによる触媒活性向上を測定したすべての試料で確認した。活性上昇はエッチングによる比表面積上昇，TiO_2 の試料表面への表出および散乱光の有効利用にあると結論付けた。また，光触媒結晶化ガラスの光触媒活性には析出した結晶相とその体積分率が重要であることが示唆された。

第５章　欠陥導入による触媒活性向上の試み

近年，光触媒材料の活性を向上させるための手法に欠陥導入が挙げられる。本ガラス系においても同様の効果が確認されれば，より高い活性を有したバルク光触媒の作製が可能である。本章ではガラス原料に炭素を加え溶融することにより還元雰囲気下で作製した。また，加える炭素の量を変化させることで導入される欠陥量の制御を試みた。結果として，炭素量の制御により試料中に含まれる欠陥量の制御に成功し，欠陥による光触媒活性への影響を観測した。

第６章　総括

これまでに得られた結果より，結晶化ガラスとエッチング処理を用いることで簡便にバルク光触媒を作製することができ，ガラス材料の有する大面積化や加工性を活かし工業的な需要に見合う光触媒材料として利用できることが示された。この材料の開発により安価に水素燃料を製造することが可能となるため，NSC は現在のエネルギー問題を解決に導く有望な新規材料である。

1. 6. 参考文献

1) 山根正之，安井 至，和田正道，国分可紀，寺井良平，近藤 敦，小川晋永 編,「ガラス光学ハンドブック」，朝倉書店（1999）
2) 作花済夫，伊藤節郎，幸塚広光，肥塚隆保，田部勢津久，平尾一之，由水常雄，和田正道編,「ガラスの百科事典」，朝倉書店（2007）
3) 山根正之 著,「はじめてガラスを作る人のために」，内田老鶴圃（1989）
4) M. Tashiro, *J.Non-Cryst. Solids*, **74**, 575 (1985).
5) 橋本和仁，大谷文章，工藤明彦 編,「光触媒　基礎・材料開発・応用」，NTS（2005）
6) 高機能光触媒創製と応用技術研究会 編,
「高機能な酸化チタン光触媒～環境浄化・材料開発から規格化・標準化まで～」，NTS（2004）
7) A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2008).
8) M.B. Radoicic, I.A. Jankovic, V.N. Despotovic, D.V. Sojic, T.D. Savic, Z.V. Saponjic, B.F. Abramovic, and M.I. Comor, *Appl. Catal. B: Environ.*, **138**, 122 (2013).
9) J. Dua, G. Zhaoa, Y. Shia, H.Yanga, Y. Lia, G. Zhua, Y. Maoa, R. Sab, and W. Wanga, *Appl. Surf. Sci.*, **273**, 278 (2013).
10) K. Yoshioka, T. Okuda, H. Fujii, Y. Kamimoto, and H. Kamiya, *Adv. Powder Technol.*, **24**, 886 (2013).
11) A. Nakajima, K. Hashimoto, and Toshiya Watanabe, *Langmuir*, **16**, 7044 (2000).
12) T. Yazawa, F. Machida, K. Oki, A. Mineshige, and M. Kobune, *Ceram. Int.*, **35**, 1693 (2009).
13) T. Yazawa, F. Machida, N. Kubo, and T. Jin, *Ceram. Int.*, **35**, 3321 (2009).
14) F. Machida, Y. Daiko, A. Mineshige, M. Kobune, N. Toyoda, I. Yamada, and T. Yazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 461 (2010).

第 2 章　ボレート系結晶化ガラスの耐酸性調整とエッチングによる構造変化

2. 1. エッチングによる多孔質構造誘起 [1), 2)]

結晶化ガラスに対し酸によるエッチングでナノ構造を誘起する場合，試料中に耐酸性の異なる相を 2 相以上存在させる必要がある。これを実現するための有力な方法の一つにガラスの相分離（分相）がある。分相を利用して作製される材料に多孔質ガラスがあり，この材料は吸着剤やフィルタとして利用されている。この現象が発生する特徴的なガラス系は $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ ガラスであり，熱処理をすることによって $Na_2O - B_2O_3$ rich 相と SiO_2 rich 相の 2 つに分相することが知られている。この 2 相間には耐酸性に違いがあるために，酸エッチングを施すことによって酸に溶解する相（$Na_2O - B_2O_3$ rich 相）が溶け出す。これにより，残った SiO_2 rich 相が複雑な構造を有したまま残り多孔質ガラスとなる（Fig. 2-1）。このようにして作製される多孔質ガラスには以下のような特徴がある。

- 耐熱性を有する
- 化学的耐久性が高い
- 細孔構造の選択性がある
- 高い比表面積を有する

特に，高い比表面積はバルク光触媒を作製する上で有利な特徴といえる。本研究ではこの多孔質ガラス作製の原理を利用し，表面のみにナノメートルオーダーの構造を誘起させ比表面積の増加とそれによる触媒活性の向上を目指した。

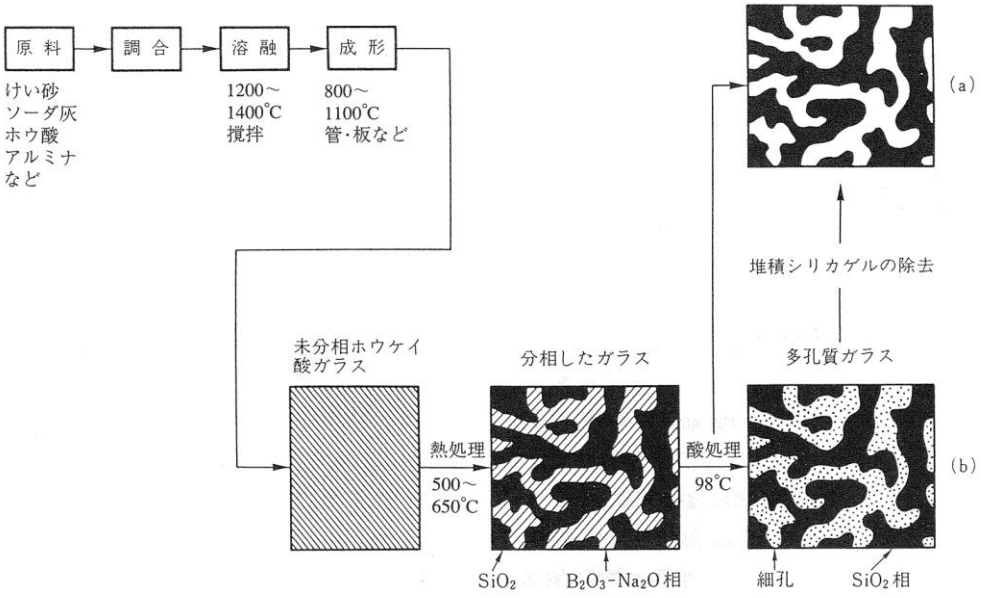


Fig. 2-1　多孔質ガラスの作製法 [2)]

2. 2. SBN 結晶化ガラスによる光触媒の作製

光触媒結晶である ANb_2O_6（A = Sr, Ba）[3] の混晶結晶 $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$（SBN50）を目的結晶とし結晶化ガラスを作製，その光触媒能を調査した。この結晶はこれまでに光触媒としての報告はなされておらず強誘電体としての報告 [4)−6)] が多数存在する，d^0 金属元素（Ti, Zr, Nb, Ta, W）化合物には高活性な材料が存在し，[7] 中でも Nb を含む化合物は化学的安定性が高く，高活性な材料が多い。また，Nb 化合物中では励起された電子，正孔が NbO_6 八面体を介して移動することが知られており，同じ NbO_6 八面体を有する SBN50（Fig. 2-2）も十分に光触媒になりうると考えた。

そこで，SBN50 結晶化ガラスを作製し，その光触媒活性を調査した。ガラスを作製する上で，ガラスの網目を形成する酸化物として P_2O_5 および B_2O_3 を選択した。前者はその特異な構造から化学的耐久性の低いガラス系であることが知られており，[1] 後者もガラス中におけるホウ素の配位数変化により化学的耐久性が変化するため，[1), 8)] 多孔質ガラス作製の基本組成として使われる元素である。次節では，結晶化挙動および光触媒活性など前期課程で得られた結果を述べる。

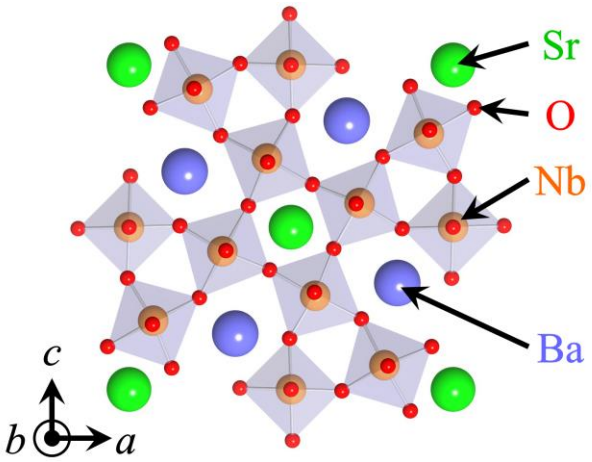


Fig. 2-2　SBN50 の結晶構造（結晶構造描画ソフト VESTA[9] により作成）

2. 2. 1. リン酸塩系ガラスによる作製

ガラス試料作製には，原料粉末として $SrCO_3$，$BaCO_3$，Nb_2O_5，$(NH_4)_2HPO_4$ を使用し，目的の組成となるように秤量および混合した。その後，アルミナ坩堝に入れ 1100°C にて 3 時間熱処理をすることで脱アンモニウム処理を行い，処理後の焼結体は粉砕後に白金坩堝へ入れ 1400°C の電気炉で 40 分間溶融した。融液は 200°C の鉄板上に流し出しプレス急冷することでガラス試料を得た。得られたガラス試料は結晶化開始温度（T_x）と結晶化ピーク温度（T_{p1}, T_{p2}, T_{p3}：下付き文字の数字は，低温側からの結晶ピークを示す）で 3 時間熱処理し，X 線回折（XRD）により析出した結晶相を同定した。結晶化温度を Table 2-1 に，XRD 結果を Fig. 2-3 に示す。

いずれの熱処理条件においても SBN50 の析出が確認されたが，温度 T_{p3} で熱処理した試料では目的結晶以外の副相の析出が確認された。また，温度 T_{p2} 以下で作製した結晶化ガラスでは SBN50 の (00n) に相当するピークが強く観測された。XRD 評価はバルク状態で装置に設置し，試

料表面に X 線照射を行っているため，SBN50 が試料表面から *c* 軸配向していると言える。この *c* 軸配向性は結晶化ガラス表面を数 μm 研磨した後に再び XRD 測定をすると消失するため，最表面のみが配向していると考えられる。この研磨により温度 T_{p3} での熱処理で見られた副相に相当するピーク強度も低下したため，副相自体も表面近傍にのみ析出していたことが示唆された。

作製した結晶化ガラスは，濃度 1 mol/L の塩酸に浸漬させることでエッチングを行ったが，どの試料でもエッチングによる重量変化は観測されなかった。Cha ら [10] によると Ba^{2+} や Sr^{2+} といったイオン半径の大きな原子がリン酸塩ガラス中に存在するとイオンの電界強度が弱いために非架橋酸素（P 原子同士を繋いでいない酸素）の非対称性が低減される。加えて PO_4 四面体の Ba^{2+} や Sr^{2+} と結合していない非架橋酸素の分極率が低下し，結果としてガラスの耐酸性が向上すると報告されている。本ガラス系においても同様の現象が起こり，耐酸性が高くなったものと考えられる。

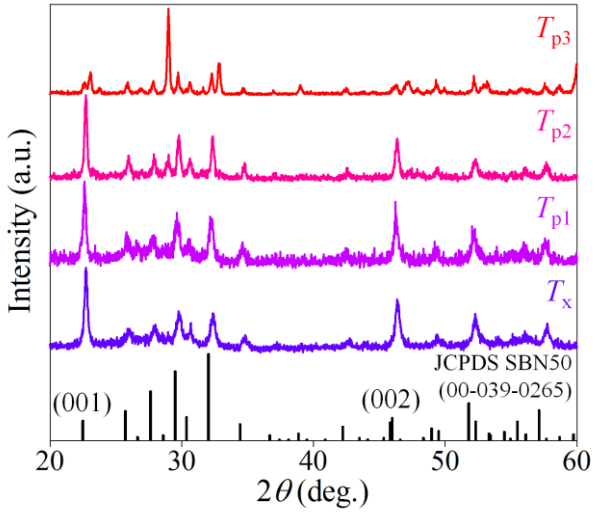


Fig. 2-3　リン酸塩系結晶化ガラスの XRD パターン

2. 2. 2. ボレート系 SBN 結晶化ガラスの作製とその光触媒活性

リン酸塩ガラスでは結晶化後の耐酸性が非常に高く，酸エッチングによる重量損失はほとんど見られなかった。そこで，リン酸塩ガラスと並び化学的耐久性の低いガラスであるボレート系ガラスを使いガラスを作製した。組成に関しては Yamazawa らの SBN50 が析出する結晶化ガラスの組成 [8] を参考とし，多孔質ガラスの細孔制御に関して ZnO が有効であるという報告 [11] を基に ZnO 添加も行った。ガラスの作製は前述のリン酸塩系と同じく溶融急冷法により行い，温度 T_p で熱処理を施した。結晶化ガラスの XRD パターンを熱処理温度と併せ Fig. 2-4 に示す。ボレート系ガラスにおいても SBN50 の析出が確認されたが，結晶化後にエッチングを行うと重量損失が大きく試料表面より次々と剥離が起こり最終的なバルク試料も非常に脆くなってしまった（Fig. 2-5）。これは，エッチング後にバルク形状を保つための骨格となる部分が存在していないことによるものと考えられる。つまり，結晶相である SBN50 はガラス内部のいたるところから結晶化（バルク結晶化）し連続的な構造は形成せず，SBN50 の周囲に残存ガラス相として B_2O_3 – ZnO 相があ

るものと考えられる。結晶である SBN50 は残存ガラス相よりも化学的耐久性は高いため，B_2O_3 – ZnO 相がエッチングにより優先的に除去されるがこの残存ガラスの溶解とともに SBN50 が同時に酸溶液中に流出していると推測される。以上のことから，エッチング後に骨格を形成するような化学的耐久性の高い物質をガラス構造中に導入する必要があった。

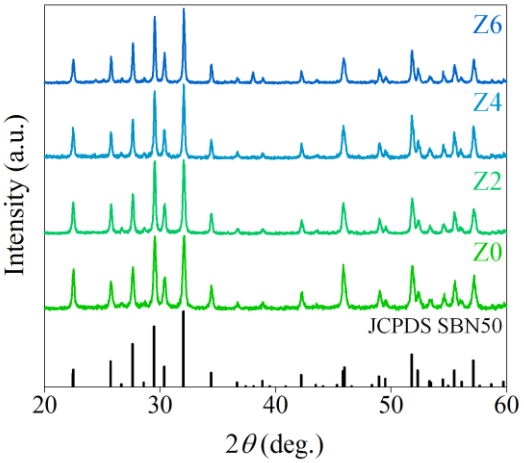


Fig. 2-4　16SrO – 16BaO – $32Nb_2O_5$ – (36 – x)B_2O_3 – xZnO（Zx）結晶化ガラスの XRD パターン

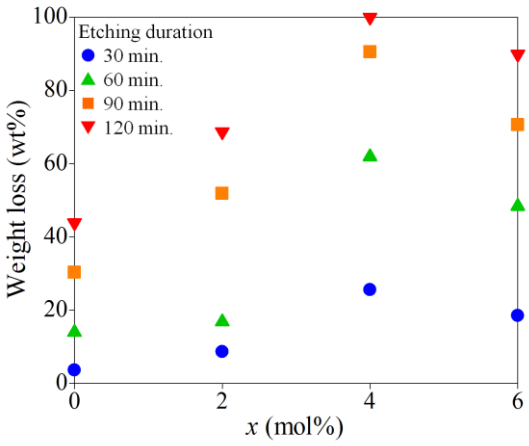


Fig. 2-5　組成および熱処理時間による重量損失量の変化

そのため，Na_2O – B_2O_3 – SiO_2 系の多孔質ガラスと同様に，SiO_2 を添加しエッチング後のガラス骨格とすることを考え，新たな組成として 16SrO – 16BaO – $32Nb_2O_5$ – (30 – y)B_2O_3 – 6ZnO – $y$$SiO_2$（Z6S$y$）なるガラスを作製した。熱処理温度は T_p とし，熱処理時間を 3 時間および 15 時間とした。熱処理時間が 3 時間の場合，いずれの組成においても SBN50 が主相として析出し副相として $ZnNb_2O_6$ と ZnB_2O_4 の析出が確認された。Fig. 2-6 に熱処理時間が 15 時間の場合における XRD パターンを示す。この条件下では副相の回折強度が強く，SBN50 の析出割合が低いことが予想される。この挙動は熱処理時間が 3 時間のものと全く異なっている。このままの状態では

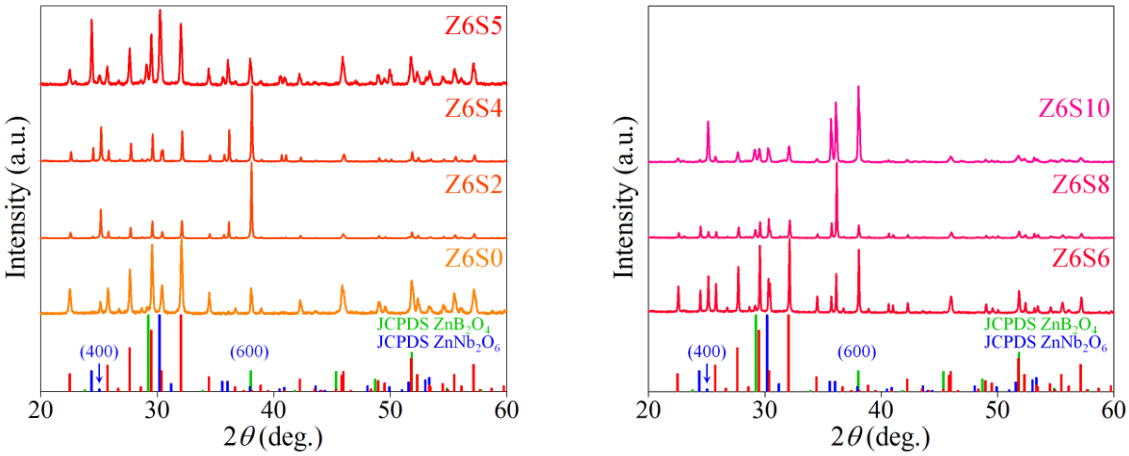


Fig. 2-6　熱処理時間が 15 時間の場合における XRD パターン
（下段赤棒：SBN50 による回折位置と強度比）

SBN50 に由来する光触媒能の観測が難しいが，エッチングにより副相を除去することができれば現段階での副相析出は特に問題にならないと言える。そのため，副相がエッチング後に存在しているかどうかが重要となる。

そこで，組成 Z6S10 に関してエッチング前後での XRD 測定を行った。その結果を Fig. 2-7 に示す。エッチング前（薄線）では SBN50 以外の結晶相に由来する回折ピークが強く表れていたが，エッチングを施すことによってそのピークは消失し，SBN50 単相のピークとなった。これにより結晶化ガラスに対してエッチングを施すことで目的結晶相以外の相を除去することができる事が示された。また，エッチング後の試料表面には無数の凹凸が形成されており比表面積の向上が示唆された（Fig. 2-8）。エッチング前の表面に見られる濃淡は高さの違いではなく，原子の偏在によるものであり表面には凹凸は存在していない。以上の結果から，この試料を使うことにより SBN50 の光触媒能を測定できると判断し，紫外線照射による水分解を試みた。

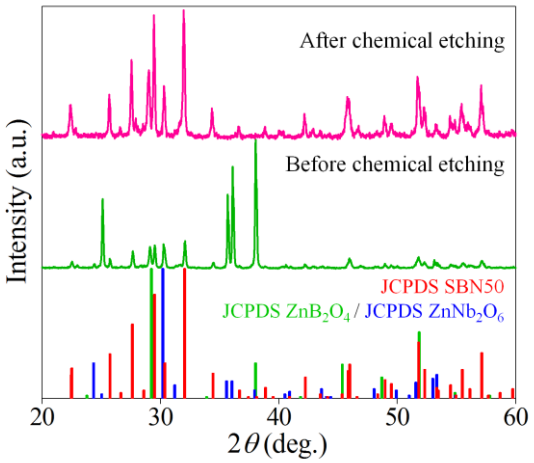


Fig. 2-7　エッチング前後における XRD パターン

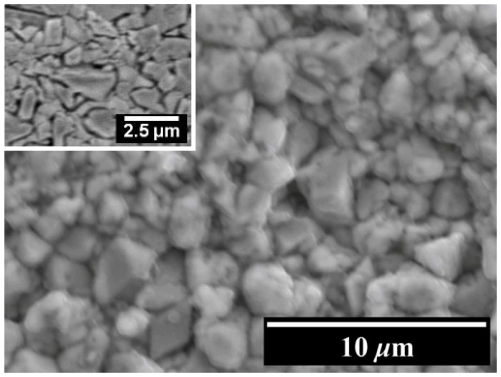


Fig. 2-8　エッチング後の試料表面（左上は処理前の表面）

エッチング処理を施した組成 Z6S10 の結晶化ガラスの光触媒活性の評価を実施した結果を Fig. 2-9 に示す。横軸に反応時間，縦軸に試料からの水素生成量および酸素生成量をプロットしており，この最小二乗法による直線の勾配から気体生成速度を計算したところ水素，酸素に関してそれぞれ 0.74 μmol/h，5.0×10^{-3} μmol/h となり，この試料が光触媒活性を有することを見出した。酸素の生成速度に関しては，犠牲剤にメタノールを使用しているため光触媒反応時にメタノールが酸化され，酸素が発生しなかったため生成速度としてはほぼ 0 になったと考えられる。また，固相反応法によって作製した SBN50 粉末からも光触媒活性が確認できたことから，本試料が SBN50 に由来する光触媒活性を有していると言える。このように SBN50 および SBN50 結晶化ガラスによる光触媒活性を実証した。[12)]

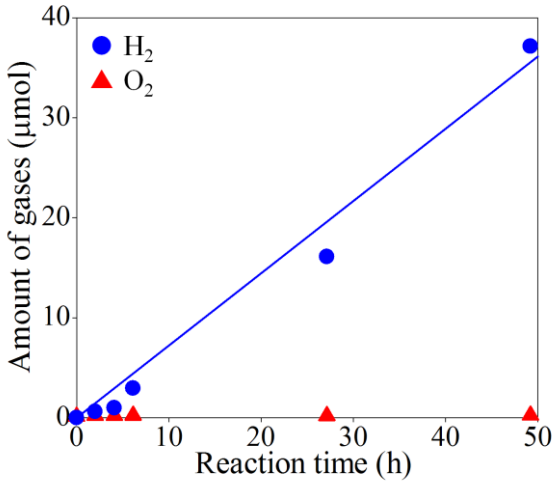


Fig. 2-9　光触媒反応による水素および酸素の総発生量

これまでの結果における疑問点の一つが結晶化ガラスの耐酸性であった。エッチングによる重量損失の組成依存性を Fig. 2-10 に示す。熱処理温度は T_p，熱処理時間は 15 時間で統一している。いずれの組成においてもエッチング時間が長くなるにつれ，重量損失の増大を確認した。しかしながら，損失割合は大きい差が見られ，SiO_2 の置換量が多くなるにつれて重量損失割合は減少し，SiO_2 無置換のときに 90%以上あった損失は 10 mol%の置換で 10%にまで低下した。この結果は SiO_2 置換により結晶化ガラスの耐酸性を調整できることを示している。SiO_2 置換による耐酸性の向上に関して考察する上で，SiO_2 置換・無置換で作製した結晶化ガラス試料の特徴を以下に挙げる。「① SiO_2 無置換では SBN50 以外の結晶が観測されない。② SiO_2 置換の試料では Si が含まれる結晶が析出していない。」①から，無置換の組成では残存ガラスとして ZnO – B_2O_3 相が存在していることが考えられ，同様に②からは，置換組成において Si – O からなるアモルファス相が結晶化後に存在していると推測される。つまり，SiO_2 置換によって耐酸性が向上した主要因がアモルファス Si – O 相の形成にあると予想された。そこで，ガラスおよび結晶化ガラスの構造解析を行うことによって SiO_2 置換に由来する構造が形成の有無を調査した。

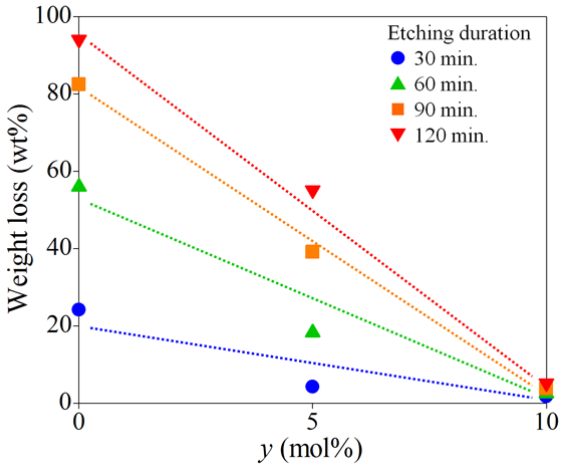


Fig. 2-10　エッチングによる重量損失の組成依存性

2. 3. 実験方法

2. 3. 1. ガラス試料作製

ガラス試料はこれまでに作製した組成である $16SrO - 16BaO - 32Nb_2O_5 - (36 - x - y)B_2O_3 - xZnO - ySiO_2$（Z*x*S*y*）とした。作製に際し，使用した原料を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 ガラス試料作製に使用した原料試薬

試薬名	化学式	純度（%）	メーカー
炭酸ストロンチウム	$SrCO_3$	99.9	高純度化学研究所
炭酸バリウム	$BaCO_3$	99.95	
酸化ニオブ	Nb_2O_5	99.99	
酸化ホウ素	B_2O_3	99.9	
酸化亜鉛	ZnO	99.99	
酸化ケイ素（quartz）	SiO_2	99.9	

原料粉末を所定のモル比となるように秤量，混合した後に白金坩堝に入れ 1350°C の電気炉内で 30 分間溶融した。融液は 200°C の鉄板の上に流し出し，プレス急冷することによって前駆体試料を得た。前駆体試料は各組成におけるガラス転移温度 T_g で 1 時間除歪をし，8 mm 四方に切断後に鏡面研磨を行った。その後，結晶化ピーク温度 T_p で 15 時間熱処理を施し結晶化ガラス試料を得た。熱処理時におけるプログラムなど詳細は次章で記載する。

2. 3. 2. 物性評価　－ラマン分光法－[13), 14)]

物質の振動スペクトルを得る手法には「ラマン分光法」と「赤外分光法」が存在する。どちらの手法も対象とする物質に光照射を行いその応答を見るものである。ラマン分光法では光照射後の散乱光の振動数と入射光の振動数の差に対して散乱光強度を測定することでラマンスペクトルを得る。このスペクトルには多くの場合，赤外スペクトルと同様に物質の振動スペクトルが現れる。しかしながら，ラマンスペクトルの選択律は赤外分光法とは異なり，各振動バンドの相対強度は両者で異なる。極端な場合，ラマンスペクトルでは観測されるスペクトルが赤外分光法では観測されないことがある（逆の場合も存在する）。この手法は物質の同定に優れており，物質の分子構造（官能基，幾何異性，コンホメーション，水素結合，化学結合の状態，周囲環境など）に関する知見を得られる。ラマン分光法の特徴は，気体，液体，固体などの物質の状態に関係せず，そのままの状態で非破壊での状態分析が可能な事である。

次に，ラマン分光法の測定原理について記述する。物質に単一の振動数（ν_0）の光を当てると，反射，屈折，吸収などの現象の他に，散乱と呼ばれる現象が起こる。散乱される光の割合は小さく，散乱後の光の振動数は Fig. 2-11 に模式的に示したように，一般に，

$$\nu_0,\ \nu_0 \pm \nu_1,\ \nu_0 \pm \nu_2,\ \ldots,\ \nu_0 \pm \nu_k,\ \ldots$$

となっている。入射光と同じ振動数の光をレイリー散乱（Rayleigh scattering）光と呼ぶ。一方で，入射光と異なる振動数の光をラマン散乱（Raman scattering）光と呼ぶ。入射光と散乱光のエネルギー差，つまり振動数差をラマンシフト（Raman shift）という。ラマン散乱光は，入射光の振動数から正負に同じ振動数だけシフトした位置に対になって現れる。入射光よりも低い振動数領域（長い波長領域）に観測されるバンドをストークスラマン散乱（Stokes Raman scattering），逆に入射光よりも高い振動数（短い波長領域）に観測されるバンドを反ストークスラマン散乱（anti-Stokes Raman scattering）という。

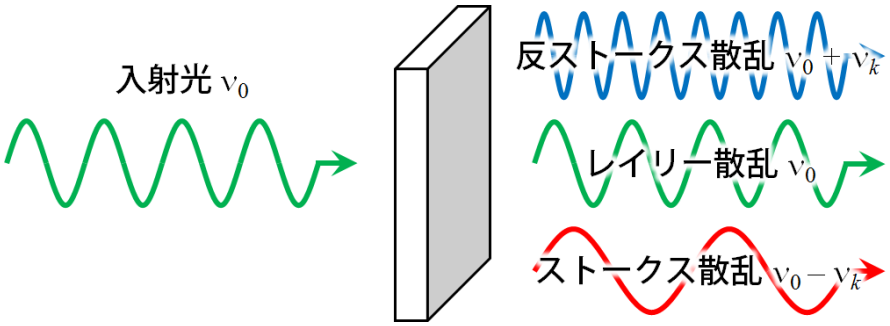


Fig. 2-11　ラマン散乱光とレイリー散乱光の概念図

例として，二硫化炭素のラマンスペクトルを Fig. 2-12 に示す。横軸は，入射光と散乱光との波数差（ラマンシフト）で表し，通常，単位は cm^{-1} で表示する。Fig. 2-12 では非常に強いレイリー散乱を中央にして，低波数側（長波長側）にストークス散乱が，高波数側（短波長側）に反ストークス散乱が観測されている。反ストークス散乱では，場合によりシフト値を正で表したり，負で表したりしているがシフトの絶対値が意味を持つ。シフト値は同じでもストークスラマン散乱の方が，反ストークス散乱よりも強いため，多くの場合ラマンスペクトル測定では，ストークス散乱のみを測定して表示する。このシフト値（ピーク位置）を基にして物質の同定，分子構造，化学結合などに関する情報を得ることができる。

本研究で用いたラマン散乱測定装置および測定条件を Table 2-2 に示す。

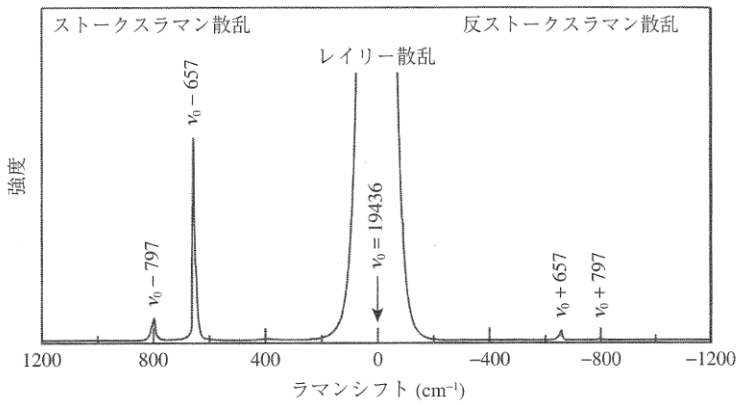


Fig. 2-12　CS_2 のラマンスペクトル [13)]

Table 2-2 ラマン散乱測定条件

測定装置	NRS-5100（日本分光製）
励起波長	532 nm
スリット幅	100 × 1000 μm
アパーチャ	ϕ 4000 μm
レーザー強度	0.5 W
減光器	OD1

2. 3. 3. 本ガラス系で観測されるラマンモード [15) – 22)]

本ガラス系（16SrO – 16BaO – 32Nb_2O_5 – (36 – *x* – *y*)B_2O_3 – *x*ZnO – *y*SiO_2）のラマン散乱測定によって観測されるモードを Table 2-3 に示す。

Table 2-3 Z*x*S*y* 系ガラスで観測されるラマンモード一覧

バンド名	波数（cm^{-1}）	振動モード
A1	270 – 500	δ(O – Nb – O)
A2	560 – 650 / 820 – 930	NbO_6 octahedra
B1	700 – 850	BO_4 unit
B2	940 – 1500	BO_3 unit
C1	450 – 530	Si – O – Si (bending)
C2	~ 800	ν_s(O – Si – O)
C3	~ 920	ν(Si – O)
SBN50	~ 250	δ(O – Nb – O)
	~ 630	ν(Nb – O)

以降，結果および考察中ではバンド名を用いて議論を行う。

2. 4. 結果および考察 －SiO_2 添加による構造形成－

2. 4. 1. 前駆体ガラスのラマンスペクトル解析

前駆体ガラスにおけるラマンスペクトルを Fig. 2-13 に示す。

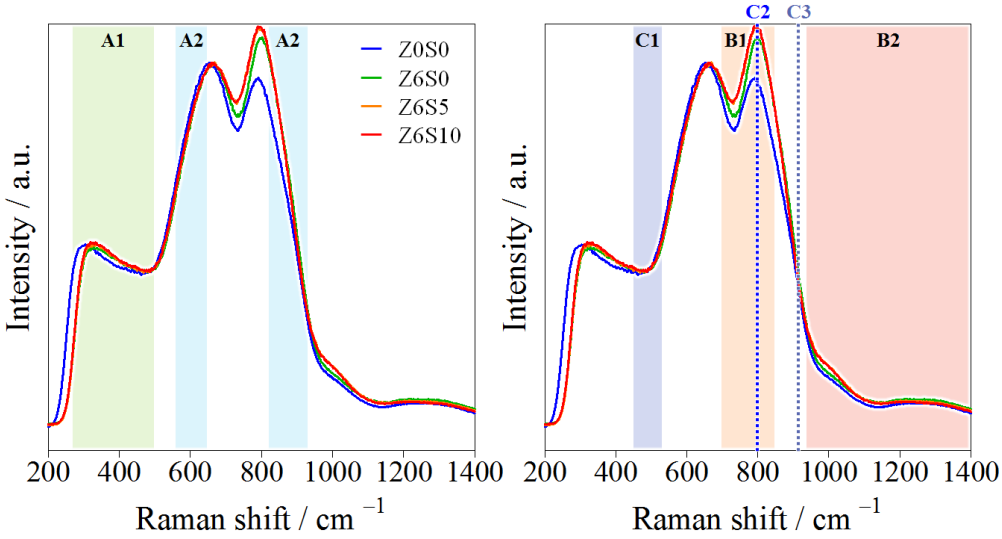


Fig. 2-13　Z*x*S*y* 前駆体ガラスのラマンスペクトル

各スペクトルは相対強度で比較を行うために，700 cm^{-1} 付近のスペクトルで規格化を行っている。前駆体ガラスの場合，結晶が析出していないことと議論を簡便にするために SBN50 結晶に由来するピークはないものとした。また，ガウシアンによってフィッティングを行い面積強度から議論を行うにはピークが多すぎたためにここではフィッティングを行わない。

ZnO 添加や SiO_2 添加によって，800 cm^{-1} 付近のピークの増大が確認された。このピークは B2 バンドもしくは C2 バンドに相当する。ZnO 置換（Z*x*S0）の場合には，SiO_2 が存在しないため，ホウ素に関する変化（B2 バンド）のみであると考えられる。つまり，ZnO 添加によってホウ素の構造が BO_4 をより多くとることを意味している。一般的に，ガラス形成剤に分類される原子の高配位化はガラスの化学的耐久性を向上させると言われている。[23] そのため，本ガラス系において ZnO 置換によって前駆体ガラスの化学的耐久性が向上していることが予想される。また，SiO_2 置換（Z6S*y*）によっても 800 cm^{-1} 付近のピーク増大が確認できる。これは SiO_2 導入によってそれに関わるピーク（C2 バンド）が重畳したためと推察される。Si も 4 配位をとるガラス形成酸化物であり，ZnO 置換によるホウ素の 4 配位化と同様に高配位元素の増加につながるため，SiO_2 置換によっても化学的耐久性が増加していると考えられる。しかしながら，各前駆体ガラスを 1 mol/L の塩酸中に 2 時間浸漬させても重量変化は見られなかったため，このガラス系は元々化学的耐久性が高いものであると推察される。よって，前駆体ガラスが結晶化後の試料内部に存在していてもエッチングによる重量変化には寄与しないと言える。そのため，Fig. 2-10 で見られた重量損失の差は「結晶化による元素の配位数変化」もしくは「結晶化後の残存ガラス相の組成変化」に起因すると考えられる。

2. 4. 2. 結晶化ガラスのラマンスペクトル解析

Fig. 2-14 に前駆体ガラスおよび結晶化ガラスのラマンスペクトルの一例と固相反応法で作製した SBN50 粉末セラミックスのラマンスペクトルを示す。

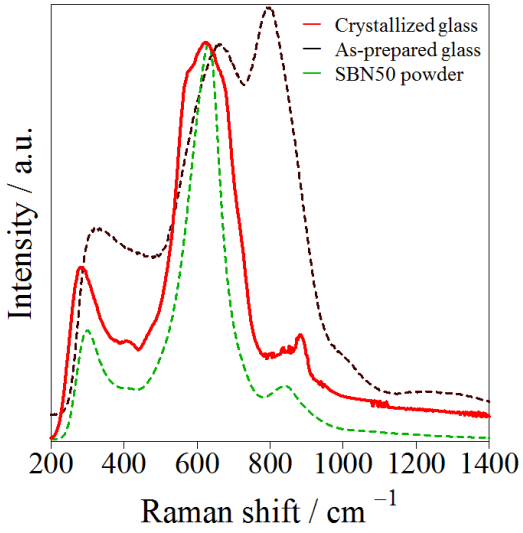


Fig. 2-14　組成 Z6S10 の前駆体・結晶化ガラスと SBN50 粉末セラミックスのラマンスペクトル

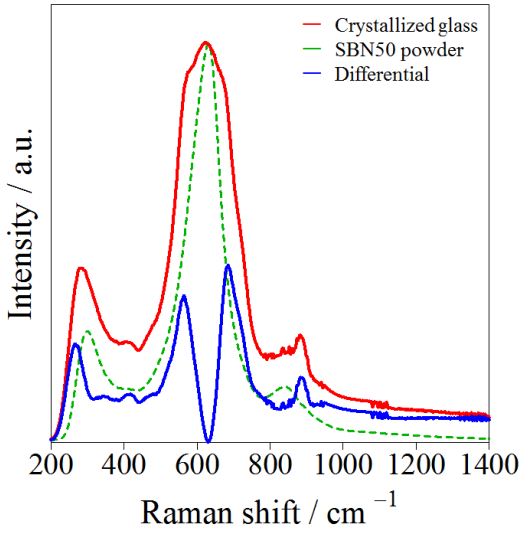


Fig. 2-15　Z6S10 組成の差スペクトル

結晶化後のラマンスペクトルは前駆体ガラスのそれとは大きく異なっており，これは析出した結晶相に由来するラマンモードのピークがガラス相と比較し強度は大きいためと考えられる。各組成についてスペクトルをガウス関数でフィッティングし，それぞれのピークの面積強度で比較することで結晶化後の構造に関して議論を試みた。しかしながら，前駆体ガラスの場合と同様に複数のピークが存在しフィッティングが困難なことから，各組成共通して SBN50 が析出していることを利用し，全スペクトルから SBN50 に由来するピークを引いた差スペクトルを用いてフィッティングおよび解析を実施した。組成 Z6S10 の結晶化ガラス，SBN50 粉末およびそれらの差スペクトルを Fig. 2-15 に示す。また同様に得た各結晶化ガラスの差スペクトルを Fig. 2-16 に示す。この差スペクトルを用いることで 600 cm^{-1} を境にしてフィッティングによる解析が可能となる。組成による変化は以下の通りである。

- 領域 (1)：ZnO 置換によるピークの出現
- 領域 (2)：SiO_2 置換によるピークの出現
- 領域 (3)：ZnO，SiO_2 置換によるピーク強度の減少
- 領域 (4)：SiO_2 置換によるピークの出現

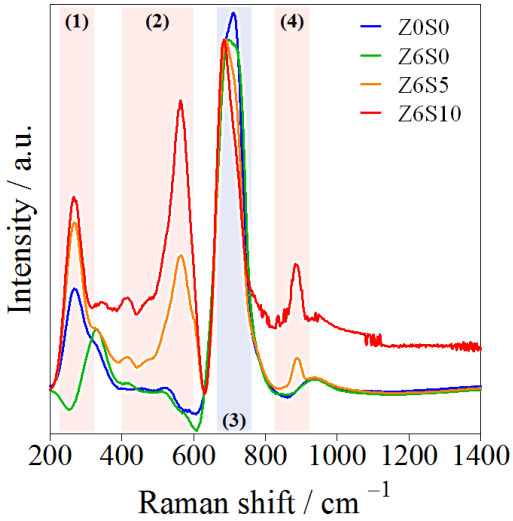


Fig. 2-16　各組成での差スペクトルの比較

200 – 400 cm^{-1} の領域 (1) では Nb に関するバンドの他にも 2 価の金属イオンに由来するピークが見られた。一方で ZnO 置換により新たにピークが出現していることから，このピークは Zn^{2+} に由来するものと考えられる。400 – 600 cm^{-1} の領域 (2) では，SiO_2 置換によってそれまでには観測されなかったピークが現れているため，Si – O に関連するピークであると推測される。よって，このピークは Table 2-3 におけるバンド C1 に相当するものであると考えられる。領域 (3) に見られるピークはバンド B1 に相当すると推測され，ZnO や SiO_2 置換による BO_4 の減少を示しており，多元素置換によって 4 配位ホウ素が相対的に減少（3 配位ホウ素が相対的に増加）していることが予想される。また領域 (4) で観測されたピークは Si – O（バンド C3）に相当するピークであると推測される。この差スペクトルに対してガウス関数によるデコンボリューションの一例を

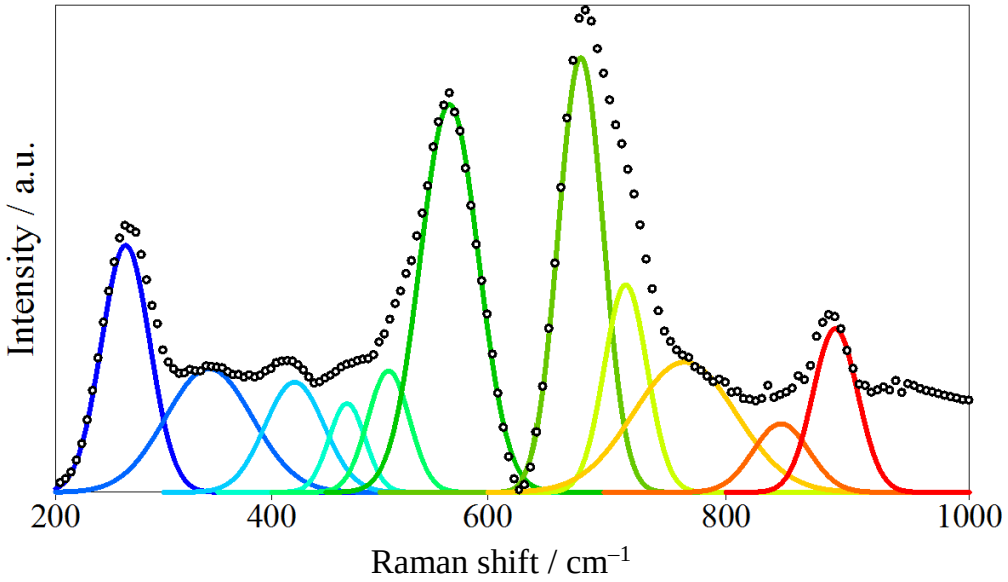


Fig. 2-17　組成 Z6S10 における差スペクトルのガウシアンフィッティング

Fig. 2-17 に示す。作製したすべての結晶化ガラス試料に対してもデコンボリューションを行い，各元素に関わるピークの面積強度割合を算出し組成に対してプロットを行った。その結果を Fig. 2-18 に示す。

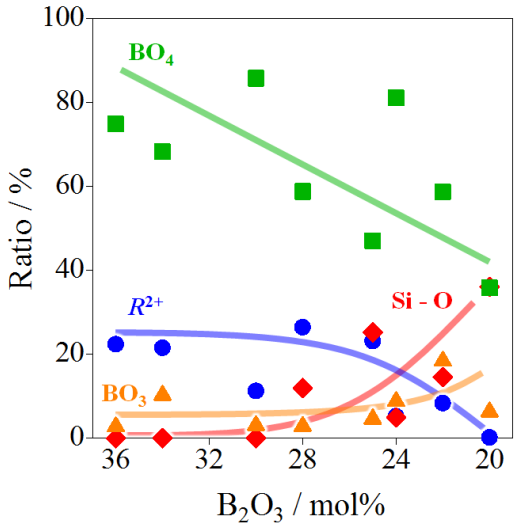


Fig. 2-18　各バンドの組成による面積強度割合変化

各元素が大きな振る舞いを見せるのは SiO_2 置換の領域（B_2O_3 < 30 mol%）である。この領域において BO_4 と R^{2+}の相対面積比の減少および BO_3 の面積比の増加が確認された。この組成範囲（Z6S*y*）では副相として ZnB_2O_4 の析出が確認されているため（Fig. 2-6），これが R^{2+}（Zn^{2+}）や BO_3 の割合変化に関係していると考えられる。注目すべき点は Si – O（もしくは Si – O – Si や O – Si – O）である。SiO_2 置換領域（B_2O_3 < 30 mol%）では，その置換量が多くなるにつれて Si に関わるモードの面積強度が強くなっていることが確認された。これは，試料中に存在する Si が何らかのネットワークを形成していることを示しており，結晶化ガラスの XRD パターン（Fig. 2-6）から Si に関係する結晶析出が確認されなかったことを考慮すると，非晶質ネットワークである可能性が高い。SiO_2 による非晶質ネットワークは従来の多孔質ガラスではエッチング後の骨格として残ることが分かっている（Fig. 2-1）ため，本ガラス系においてもエッチング後にバルク体を維持する役割を担うと考えられる。

また，SiO_2 置換によって結晶化ガラスの耐酸性が向上した原因もこの SiO_2 を含む非晶質ネットワークに起因すると考えられる。SiO_2 を含有しない場合，エッチングによって優先的に除去される物質は結晶化しきれなかった非晶質 B_2O_3 – ZnO 相であると考えられる。この相が次々と溶解し，同時に周囲に存在する SBN50 が剥離するような形で塩酸中に粉末となって堆積したと推測される。一方で，SiO_2 置換により重量損失が劇的に減少した理由は，本来除去されるべき B_2O_3 – ZnO 相が結晶として析出してしまい，残存ガラス相として残っている相が少なくなってしまったためと考えられる。これに加え，新たな残存ガラス相として非晶質 SiO_2 相が存在していることが試料の耐酸性をより高めたものと考えられる。本ガラス系の組成による耐酸性向上は 2. 4. 1.で示した 2 つの可能性の内，「残存ガラス相の組成変化」が大きく影響していると推察される。残存

ガラス相の耐酸性に関しては同じ組成となるようなガラスを作製して確認することを試みたが，融点が高いためか作製することはできなかった。しかしながら，特定のガラス系においては ZnO や SiO_2 も導入により結晶化ガラスの耐酸性を調節でき，その一因が SiO_2 による非晶質ネットワークの形成であると結論付けた。第 3 章以降では本章の結果を用いて，ガラスの組成設計を行う。

2. 5. 小括

ガラス組成による結晶化ガラスの耐酸性の違いに関してラマン散乱による前駆体ガラスおよび結晶化ガラスの構造解析を行った。本研究により以下の成果を得た。

- 前駆体ガラスにおいて，ZnO 置換によってホウ素の高配位化が進行し，SiO_2 置換によって Si が関わる振動モードが加わったことによるピークの増大を確認した。

- 前駆体ガラスではホウ素の高配位化によって耐酸性の向上が示唆されたが，どのガラス組成においてもエッチングによる重量損失は観測されなかった。

- 前駆体ガラスは非常に高い耐酸性を持っており，結晶化後の耐酸性の違いは「結晶化による元素の高配位数化」もしくは「残存ガラス相の組成変化」に起因すると予想された。

- 結晶化ガラスのラマン測定により SiO_2 置換により Si－O に由来するラマン散乱ピークの面積強度が増加し，XRD パターンから SiO_2 の非晶質ネットワークが形成されていることが示唆された。

以上のように，特定のガラス系に対し ZnO や SiO_2 を置換もしくは添加する手法は結晶化ガラスの耐酸性を容易に調整する手法であることが示された。また，結晶化ガラスの耐酸性の議論をする上では結晶化後にどのような組成の物質が内部に存在しているかが重要であることが明らかとなった。第 3 章以降ではこの結果を用いて SBN50 以外の結晶化ガラスを作製し，NSC の作製を試みる。

2. 6. 参考文献

1) 作花済夫 編,「ガラスの百科事典」, 朝倉書店（2007）
2) 山根正之ら 編,「ガラス光学ハンドブック」, 朝倉書店（1999）
3) In-Sun Cho *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 12954 (2010).
4) P. V. Lenzo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 23 (1967).
5) B. Jimenez *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1383 (1985).
6) T. Lukasiewicz *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **310**, 1464 (2008).
7) A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2009).
8) T. Yamazawa *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2924 (2009).
9) K. Momma *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
10) J. Cha *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 915 (2008).
11) T. Yazawa *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3433 (1994).
12) K. Yoshida *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 731 (2012).
13) 日本分光学会 編,「分光測定入門シリーズ第 6 巻　赤外・ラマン分光法」, 講談社（2009）
14) P.R. Carey 著, 伊藤紘一／尾崎幸洋 訳,
「ラマン分光学　基礎と生化学への応用」, 共立出版（1984）
15) K. Fukumi and S. Sakka, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2819 (1988).
16) E.V. Kolobkova, *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, **13**, 176 (1988).
17) L. Koudelka *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **354**, 129 (2008).
18) I.O. Mazali *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1987 (2004).
19) D. Maniu *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **651**, 485 (2003).
20) R. Akagi *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **471**, 293 (2001).
21) M.H. Manghnani *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109**, 113509 (2011).
22) D. Kasprowics *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **478**, 30 (2009).
23) 山根正之 著,「はじめてガラスを作る人のために」, 内田老鶴圃（1989）

第 3 章　選択的結晶化とナノ構造体の作製

3. 1. 光触媒としての酸化チタン（TiO_2）

1972 年，イギリスの科学雑誌 Nature に初めて光触媒の報告がなされた。[1] その発見は当時，東京大学大学院の学生であった藤島昭氏と助手の本多健一氏によるものである。2 人は水電解質中で TiO_2 電極に紫外線照射を行うと，TiO_2 電極側から酸素が，反対の白金電極側から水素が発生し，しかも TiO_2 は全く分解しないという水の光分解反応を発見した。この反応が後に光触媒反応と呼ばれる。この実験では 0.5 V 程度の外部電圧をかける必要があるが，水の電気分解に必要な理論電圧（1.23 V）よりもはるかに小さな電圧で反応が進行するため，水素エネルギー源として注目されることとなった。現在でも主要な光触媒研究の対象は TiO_2 であり，超親水性や色素分解など水分解に限らず様々な用途へ向けた研究がなされている。本章以降ではこの TiO_2 結晶化ガラスを用いてナノ構造体を作製し，光触媒材料としての応用を目指す。

3. 2. TiO_2 結晶

酸化チタンは金属チタンの酸化物であり，TiO（一酸化チタン）や TiO_2（二酸化チタン），Ti_2O_3（三酸化二チタン），Ti_3O_5（五酸化三チタン）などが存在する。上記チタン酸化物の中でも最も安定な TiO_2 を扱う。TiO_2 は可視光域において高い屈折率を示し，広い光学バンドギャップを有する酸化物半導体である。近年では光触媒のみならず，その高い化学的耐久性や優れた機能性，低毒性を利用して様々な分野での応用が期待されている環境調和型材料の一つである。[2] 現在では，フォトニックデバイス [3] や透明導電膜，[4] 色素増感型太陽電池 [5, 6] など多種多様 [7, 8] にわたって検討がなされている。

TiO_2 は 3 種類の異なる結晶相を有しており，それらは正方晶系である Rutile 相と Anatase 相，斜方晶系に属する Brookite 相である。これら 3 種類の特徴について Table 3-1 に記載する。また，それぞれの結晶構造を Fig. 3-1 に示す。これらの結晶型の中でも現在，学術的または工業的に広く利用されているものは Rutile 相と Anatase 相である。Rutile 相は主に白色顔料として，Anatase 相は光触媒としての利用が主流である。また，室温において Anatase 相は準安定相，Rutile 相は安定相であるため，高温で合成もしくは Anatase 相を高温で加熱すると Rutile 相に相転移を起こす。Rutile 相への相転移温度は試料環境や不純物濃度に依存するが，400°C から 1200°C であると言われている。[9] よって，通常 Anatase 相を合成するには，低温状態での合成が可能な水熱合成法やゾルーゲル法が用いられる。[10]

Table 3-1 TiO_2 結晶相の比較 [11)]

結晶型	晶系	熱的安定性	バンドギャップ（eV）	屈折率
Rutile	正方晶	高温相	3.0	2.7
Anatase	正方晶	低温相	3.2	2.5
Brookite	斜方晶	低温相	3.2	2.6

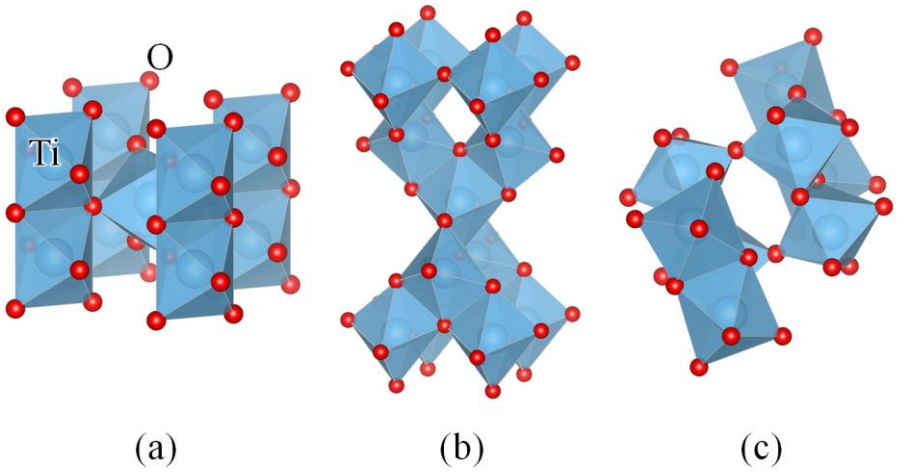


Fig. 3-1　TiO_2 の結晶型（(a): Rutile，(b): Anatase，(c): Brookite）

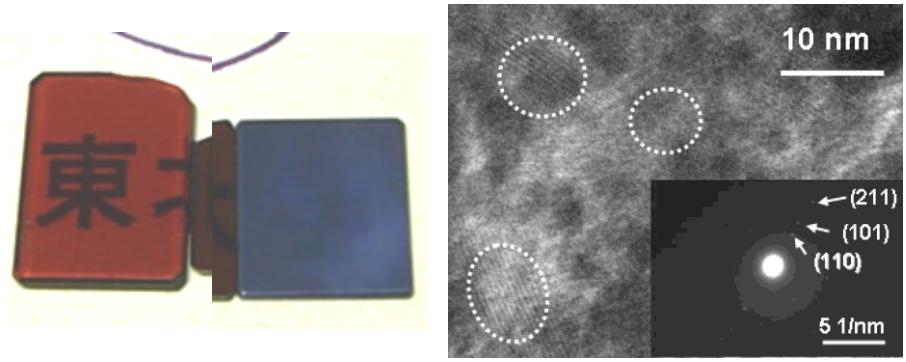
3. 3. TiO_2 結晶化ガラス

3. 3. 1. CaBBAT 系結晶化ガラス

当研究室では過去に $5CaO - 10Bi_2O_3 - 65B_2O_3 - \alpha Al_2O_3 - 20TiO_2$ (CaBBAT) という組成のガラスを作製し，熱処理を施すことによってナノサイズの TiO_2 結晶を選択的に析出させることに成功している。[12)] TiO_2 結晶化ガラスに関する報告例はそれまでにいくつか事例 [13)–17)] が存在したが，ナノサイズで結晶を析出させた例はこの系が初めてとなる。Fig. 3-2 に CaBBAT 組成の前駆体ガラスおよび結晶化ガラスの外観と結晶化ガラス試料の透過型電子顕微鏡像（TEM 像）を示す。TEM 観察の結果から，析出結晶が Rutile であり，その結晶サイズが 10 nm 程度であることが分かった。析出した結晶相が非常に小さいために，見た目では透明ではないように見える結晶化試料も後ろから光を照射すると試料下の文字が透けて見える。このため，CaBBAT ガラスはそれまでの光触媒材料にとって代わる新規透明光触媒材料として期待がされた。しかしながら，この材料には実用化を考えた際に問題点が存在する。

ガラス試料を作製するための坩堝には，白金坩堝が一般的に使用される。これは白金が高温でも非常に安定であるためという他にも理由がある。例えば，ガラス溶融時には白金以外に酸化アルミニウム（Al_2O_3）や石英（SiO_2）などが坩堝材として使用されが，これらの坩堝を使用した

場合，溶融時に融液への Al_2O_3 や SiO_2 の混入が避けられない。それにより，ガラス組成が変化する，種々の特性や構造を複雑化してしまうという問題がある。一方で，白金坩堝の場合には混入の恐れが少なく，理想通りのガラスを作製することが可能である。ところが，CaBBAT ガラスの場合には Bi_2O_3 を原料粉末として使用していることが問題となってしまう。ガラスを作製するためには高温（1300°C）で溶融する必要があるため Bi_2O_3 の一部が還元されてしまい金属 Bi となり，それが坩堝である白金と反応して合金化してしまうことから白金坩堝を使用した作製が困難であった。さらに，着色という問題もある。Fig. 3-2 からも分かるように CaBBAT の前駆体ガラスが赤褐色に着色している。これは Bi 由来の光吸収によるものであり，CaBBAT ガラスでは本質的に避けられない。また，結晶化後の試料は光を当てると透明ではあるものの，やはり着色が強く光照射しない場合では前駆体ガラスよりも透明性が悪い。この他にも，析出する結晶が Rutile であり，光触媒としてより高活性である Anatase の析出が難しい点，酸化チタンの含有量が 15 ~ 20 mol%程度で高くなく，析出した結晶の体積分率がより低いと予想される点から触媒応用には不向きであると考えられた。



(a)　　(b)　　(c)

Fig. 3-2　CaBBAT の前駆体ガラス (a)，結晶化ガラス (b) および結晶化ガラスの TEM 像 (c)

3. 3. 2. TBZA 系結晶化ガラス

そのため，新たなガラス系として $TiO_2 – B_2O_3 – ZnO – Al_2O_3$ 系ガラス（TBZA ガラス）が作製された。[18] このガラスは CaBBAT ガラスにあった問題点をいくつか解決した組成である。まず，第一に Bi_2O_3 を含まないため白金と合金を作る要因がなくなり，白金坩堝による溶融が可能となり狙い通りのガラス試料を作製できる。また，Bi に由来するような強い着色もこのガラス系では見られない。含有できる TiO_2 量は CaBBAT と変わらず 15 mol%ほどであるものの，ガラス組成によって Rutile と Anatase の選択的な結晶化が可能となっている。その一例を Fig. 3-3 に示す。Fig. 3-3 では B_2O_3 と ZnO の混合比を変化させ同一の熱処理条件（T_g + 50°C; T_g はガラス転移温度）で作製したものである。この結果では ZnO の含有量が大きい組成において Rutile が析出し，少ない組成において Anatase が析出するといった選択的結晶化が確認できる。また，いずれの組成においても TiO_2 がほぼ単相で析出しており，XRD の回折ピークがブロードであることから析出した

結晶のサイズが小さいことが分かる。この他の組成に関して，熱処理後にどのような結晶相が析出するかを三角図にまとめて Fig. 3-4 に示す。このガラス系では，ガラス化範囲においてはどの組成を選択しても TiO_2 が析出する。また，析出した TiO_2 の結晶型をガラス組成で選択できるというのが TBZA ガラスの大きな特徴であり，このような特徴を持った TiO_2 結晶化ガラスはこの報告が初である。

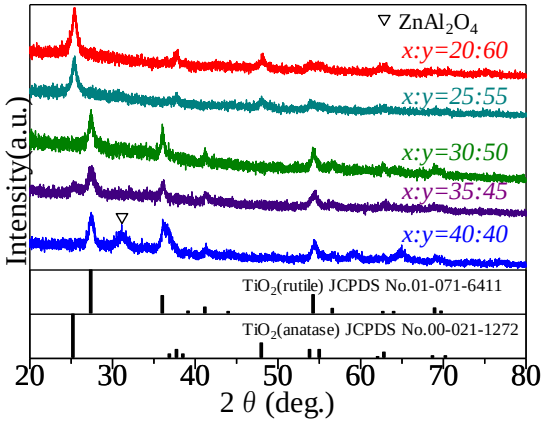


Fig. 3-3　$15TiO_2 - yB_2O_3 - xZnO - 20Al_2O_3$ 結晶化ガラスの XRD パターン

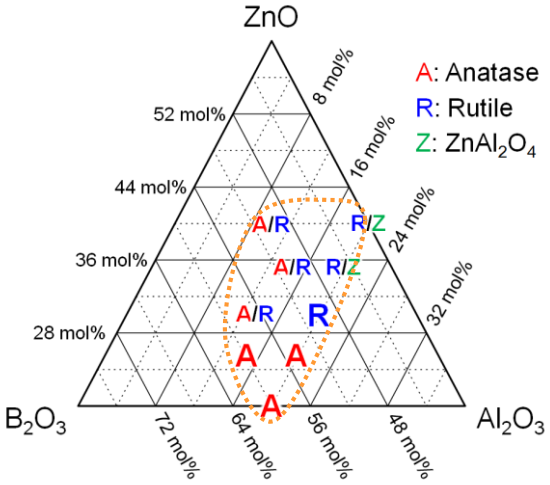


Fig. 3-4　TBZA ガラスのガラス化範囲と析出結晶相（TiO_2: 15 mol%）

3. 3. 3. 本研究で扱う TiO_2 結晶化ガラス

本研究では Anatase の析出が可能な TBZA ガラスを選択し，ナノ構造体（NSC）の作製および光触媒材料の作製を目指す。また，第 2 章で示したように SiO_2 添加によって結晶化ガラスの耐酸性制御が可能であることから，TBZA ガラスに対して SiO_2 添加を行い結晶化ガラスの耐酸性についても調査を行う。TBZA ガラスに SiO_2 を添加してガラス試料を作製するのはこれが初めてである。本章の大要は以下の通りである。

① TBZA ガラスの再現性の確認
② 作製するガラス組成の決定と SiO_2 添加
③ 作製した結晶化ガラスの耐酸性調査
④ NSC 作製とその評価

3. 4. 実験方法

本節では，この章で行う実験に関し試料作製方法や物性評価手法に関して記述を行う。

3. 4. 1. TBZA ガラスの作製

Table 3-2 に TBZA ガラス作製に使用した原料試薬をまとめる。

Table 3-2 ガラス作製に使用した試薬一覧

試薬名	化学式	純度（%）	メーカー
酸化チタン（Rutile）	TiO_2	99.99	
酸化ホウ素	B_2O_3	99.9	
酸化亜鉛	ZnO	99.99	高純度化学研究所
酸化アルミニウム	α–Al_2O_3	99.99	
酸化ケイ素（quartz）	SiO_2	99.9	

原料粉末を所定のモル比で秤量，混合を行い，白金坩堝に入れ 1300°C の電気炉内で 40 分間溶融した。また，電気炉に入れ 20 分経過後に一度取り出し，融液の撹拌を行った。融液を 200°C の鉄板に流し出しプレス急冷することで前駆体試料を得た。前駆体試料は各組成におけるガラス転移温度 T_g で 1 時間除歪をし，8 mm 四方に切断後に鏡面研磨を行った。その後，種々の温度で 3 時間熱処理を行うことによって結晶化ガラス試料を得た。

除歪や結晶化のための熱処理にはプログラムによる制御が可能な電気炉である KBF848N1（光洋サーモシステム製）を使用した。そのプログラムを Fig. 3-5 に示す。初めに目的の熱処理温度（T_H）より 30°C 低い温度まで，10°C/min. の速度で電気炉内の温度を上昇させる（A）。その後，30 分間では 1°C/min. の速度で T_H まで炉内の温度を上昇させる（B）。T_H まで昇温後，その温度を任意の時間保持させる（C），その後は室温まで炉冷し試料の取り出しを行う。特に断りがない限り，ガラス試料に対する熱処理の温度プログラムに関しては全て同様の設定としている。この際，工程 C における T_H が熱処理温度，保持時間が熱処理時間に相当する。

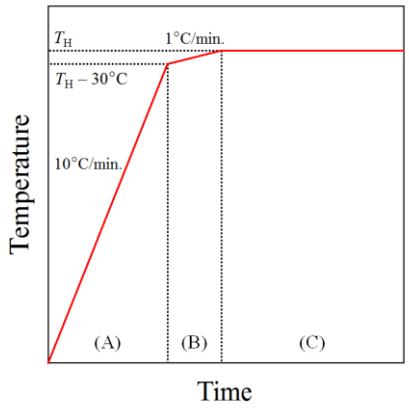


Fig. 3-5　熱処理時の電気炉プログラム

NSC 作製のための酸エッチングとして，結晶化ガラス試料を 1 mol/L の塩酸中に 2 時間浸漬させた（詳細は 3. 5. 4. を参照）。試料の耐酸性はエッチングによって試料重量がどれだけ減少したかを計量することで見積もった。

3. 4. 2. 物性評価手法

➢ 示差熱分析 [19)]

ガラスの熱物性であるガラス転移温度（Glass transition temperature; T_g），結晶化開始温度（Crystallization onset temperature; T_x）および結晶化ピーク温度（Crystallization peak temperature; T_p）を決定する手法が示差熱分析（Differential Thermal Analysis; DTA）である。DTA 装置の測定試料周辺部の概略図を Fig. 3-6 に示す。

DTA は発熱，吸熱を伴う反応の進行を調べる手法である。試料と標準物質（Al_2O_3）を同一の炉内に入れて加熱し，両者の温度差を検出することによって試料からの発熱および吸熱を検知する。ガラスにおいては，ガラス転移および結晶化の際にそれぞれ吸熱，発熱反応が起こる（Fig. 3-7）ため，DTA を行うことで各種温度を見積もることが可能となる。本研究では Rigaku 製の TG8120 を使用して DTA 測定を行った。

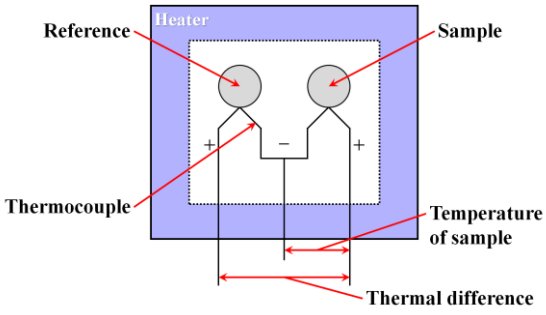


Fig. 3-6　DTA 装置概略図

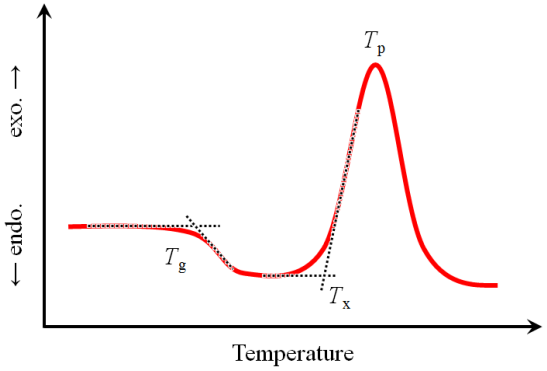


Fig. 3-7　DTA 測定例と各温度の決定

➢ X 線回折

熱処理によって析出した結晶の同定には X 線回折（X-ray diffraction; XRD）を用いた。XRD は X 線が結晶格子中に入射した際に起こる回折現象を利用した測定手法であり，結晶は固有の XRD パターンを有する。そのため，得られた回折パターンをあらかじめ調査がなされているピークデータと比較することによって，析出結晶を決定することができる。

本研究においては BRUKER 社製の新型完全自動多目的 X 線回折装置 New D8 ADVANCE を利用した。その測定条件を Table 3-3 に示す。得られた回折ピークは Joint Committee for Powder Diffraction Standards（JCPDS）カードのピークデータと比較し，結晶相の同定を行った。

Table 3-3 New D8 ADVANCE による XRD 測定条件

測定装置名	BRUKER New D8 ADVANCE
線源	1.5406 Å（Cu Kα）
電圧，電流	40 kV，40 mA
測定法，測定範囲	$\theta - 2\theta$ 法，2θ: 10° – 70°
測定間隔，サンプリング時間	0.02°，0.5 sec.

- **走査型電子顕微鏡，透過型電子顕微鏡，エネルギー分散型 X 線分析**

ガラス試料および結晶化ガラス，エッチング後に得られた試料は表面形状や組成ムラを観察するために走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscopy; SEM），透過型電子顕微鏡（Transmitting electron microscopy; TEM）を用いて観察した。SEM による観察では形状観察のために 2 次電子像を，組成ムラの観察のために反射電子像を観察した。SEM には日本電子社（JEOL）製の JSM-6500F，TEM には日立ハイテク製の HF-2000EDX を使用し，元素分析のために用いたエネルギー分散型 X 線分析（Energy dispersive X-ray analysis; EDX）は各装置に付属しているものを利用した。

3. 5. 実験結果および考察

3. 5. 1. TBZA ガラスの再現性

工業的な応用を考えた場合，材料の再現性は重要な要素の一つである。そのため，実際の試料作製に入る前段階としてこれまでに報告された TBZA ガラスの再現性を確認するための実験を行った。ただし，全ての組成に関して作製は行わず，ある特定の組成だけを作製し DTA による熱物性値を過去の報告 [20] と比較し，その差が小さければ再現性を認めるものとした。組成としては TBZA のガラス化範囲（Fig. 3-4）の中央付近の組成である $x\mathrm{TiO_2} - 50\mathrm{B_2O_3} - 35\mathrm{ZnO} - 15\mathrm{Al_2O_3}$（$x$ = 0, 5, 10, 15）とした。Table 3-4 に得られた DTA 測定結果を示す。また，合わせて過去の報告（x = 10, 15 のみ）のデータを示す。

Table 3-4 組成 $x\mathrm{TiO_2} - 50\mathrm{B_2O_3} - 35\mathrm{ZnO} - 15\mathrm{Al_2O_3}$ の熱物性値（下段：報告値）

組成 x	T_g（°C）	T_x（°C）	T_p（°C）
0	572	745	770
5	589	730	747
10	585 （583）	719 （714）	731, 769 （732, 772）
15	589 （590）	661 （664）	673, 751 （681, 769）

組成 x = 10, 15 において，過去の報告値との差はほとんどないため，本ガラス系は非常に高い再現性を有していると見なせる。この点は，今後工業的な応用を考える上で優位な点であると言える。

3. 5. 2. $\mathrm{TiO_2}$ の選択的結晶化

3 種類存在する $\mathrm{TiO_2}$ の結晶型の内，最も光触媒活性が高いとされているのが Anatase である。よって TBZA ガラスの中でも Anatase を単相で析出する組成を選択し，調査することとした。同時に SBN50 結晶化ガラスに対して，耐酸性調整のために行った $\mathrm{SiO_2}$ 添加を行うため，本研究のメイン組成を $15\mathrm{TiO_2} - 50\mathrm{B_2O_3} - 25\mathrm{ZnO} - 20\mathrm{Al_2O_3} - x\mathrm{SiO_2}$（$x$ = 0, 1, 5）とした。Fig. 3-8 に各組成の DTA カーブを示す。また，そこから見積もった熱物性値を Table 3-5 に示す。

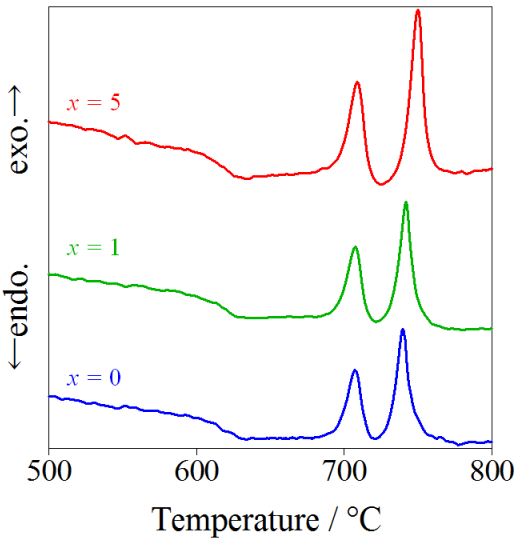


Fig. 3-8　SiO_2 添加試料の DTA カーブ

Table 3-5 SiO_2 置換による熱物性値の変化

x	T_g	T_x	T_{p1}	T_{p2}
0	617	693	712	739
1	609	696	708	742
5	602	697	709	750

（単位：° C）

いずれの組成においても T_p が 2 つ観測されたが，過去の報告から TiO_2 は $T_g < T_H < T_x$ での温度ですでに析出しているため，これら 2 つのピークは TiO_2 ではない結晶によるものであると推測される。組成による T_x，T_p の違いに関しては本質的なものではなく，その試料が受けたプロセスによって値が変化するため，T_g と比較して再現性が低いとされている。これは，その試料の熱履歴等の違いによって，生じる結晶核の総数に強く影響されるためである。ガラス作製時における冷却過程により生じた結晶や結晶核，また除歪によって生じた結晶核の総数により非常に敏感に値が変化する（結晶や結晶核が多ければ，温度が低く見積もられる）ため，本論文では T_x および T_p に関しては詳細に議論しない。T_g の違いに関しては，SiO_2 添加によって温度の低下が確認された。T_g の変化はガラス構造と密接な関係があると考えられており，特にガラスネットワークの結合の強さにおいて，結合力が低下すると T_g は減少する。[21] そのため，SiO_2 添加によるガラスネットワークの結合力低下が示唆される。

この結果を基に，熱処理温度を決定した。過去の TiO_2 結晶化ガラスの報告では，熱処理温度が 610 – 630°C（T_g + 50°C）に設定されていた。[12] そのため，本研究ではこの T_g + 50°C という条件の他に，T_g + 25°C，T_{Mid}（Eq. 3-1），T_{p1} での 4 つの温度を選択し，各温度で 3 時間熱処理を行った。

$$T_{Mid} = \frac{(T_g + 50) + T_{p1}}{2} \ (^{\circ}C) \qquad (3\text{-}1)$$

● 熱処理条件による選択的結晶化

Fig. 3-9 に組成 x = 0 の結晶化ガラスの XRD パターンを示す。図中下段の棒グラフは JCPDS カードから得られる Anatase（No. 00-021-1272）および Rutile（No. 01-071-6411）の XRD ピーク位置と強度比を示している。

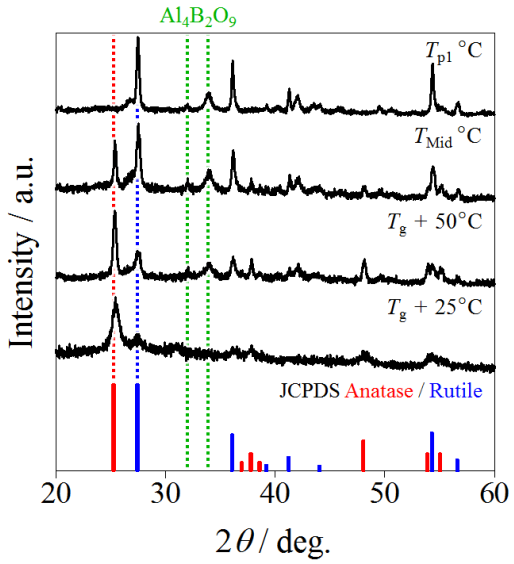


Fig. 3-9　組成 x = 0 の結晶化ガラスにおける XRD パターン

Table 3-6 組成 x = 0 の結晶化ガラス中に存在する Anatase の割合

T_H (°C)	$R_{Anatase}$ (%)
T_g + 25	79.2
T_g + 50	59.0
T_{Mid}	29.6
T_{p1}	~ 0

XRD パターンから 4 つの条件で作製した結晶化ガラスすべてにおいて，TiO_2 の結晶化が確認された。TiO_2 以外には副結晶相として $Al_4B_2O_9$（JCPDS No. 01-076-8290）の析出も確認された。T_g + 50°C 以下で作製した試料は Anatase 相がメインで析出しており，この結果はこれまでの報告[20] と同じ結果である。しかしながら，T_{Mid} 以上での熱処理ではメイン結晶相は Rutile となっていることが分かる。より分かりやすく，XRD パターンにおける各結晶型の第一ピーク（Anatase: 2θ = 25°，Rutile: 2θ = 27°）の面積強度 I を計算することで，析出した TiO_2 中での Anatase の割合を計算した。具体的な計算式は Eq. 3-2 の通りである。式中において係数 1.26 は Anatase と Rutile の回折強度比である。

$$R_{Anatase} = \frac{I_{Anatase}}{I_{Anatase} + 1.26 I_{Rutile}} \times 100 \qquad (3\text{-}2)$$

計算した結果を Table 3-6 に示す。XRD パターンから予測された通り，熱処理温度が高くなるにつれて Anatase 相の割合が低下していることが分かる。温度上昇によって Rutile 相の強度が強くなることから，この結果は Anatase 相の相転移現象によるものと推測される。熱処理温度が低いときには，原子の移動度が低い（原子が動きにくい）ため準安定相である Anatase 型となることでガラス状態よりも安定になろうとする。その後，より温度が高くなると移動度も上昇しさらに安定な相である Rutile 型に相転移を起こすものと考えられる（Fig. 3-10）。詳細なエネルギー関係を示す結果は得られていないが，上記のように考えることが現象論として自然であると言える。

このような低温熱処理での Anatase 相析出および高温熱処理での Rutile 相への相転移は SiO_2 添加組成（x = 1, 5）でも確認された（Fig. 3-11, 3-12）。

以上のように，本ガラス系は同一組成の場合，結晶化ガラス作製のための熱処理温度を調整することで，析出する結晶相を Anatase 相，Rutile 相から選択して結晶化することが可能であった。つまり「熱処理条件による選択的結晶化」が実現された。このことは，工業的にも非常に有利な特徴であり熱処理温度の変化のみという簡便な方法により目的の結晶相を得られることから，析出結晶相による材料の用途の区別を容易とする。

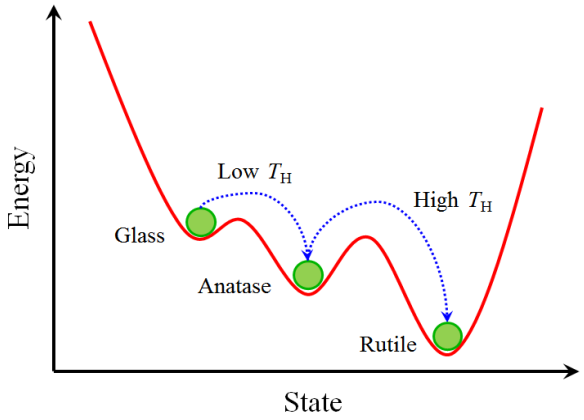


Fig. 3-10 各状態のエネルギー関係と熱処理による相転移

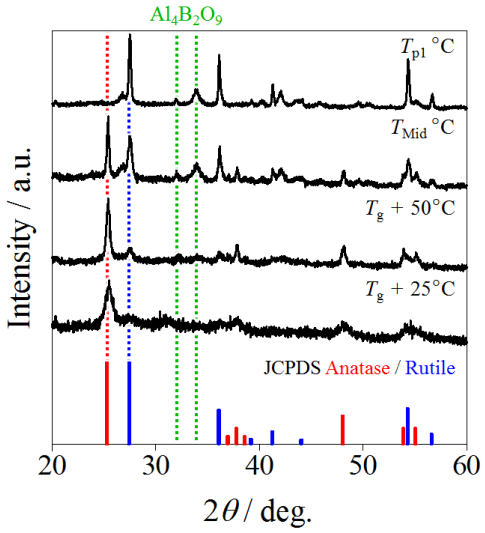


Fig. 3-11 組成 x = 1 の結晶化ガラスにおける XRD パターン

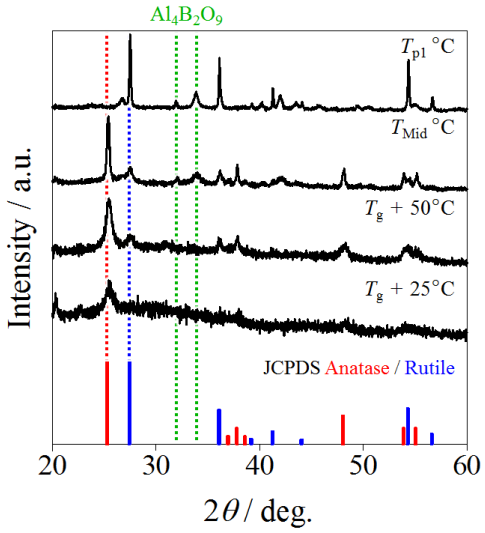


Fig. 3-12 組成 x = 5 の結晶化ガラスにおける XRD パターン

● ガラス組成による選択的結晶化

Fig. 3-13 は同一の熱処理温度（T_{Mid}）で熱処理した場合における析出結晶相のガラス組成依存性を示している。また，Eq. 3-2 を用いて計算した Anatase の割合を Table 3-7 に示す。

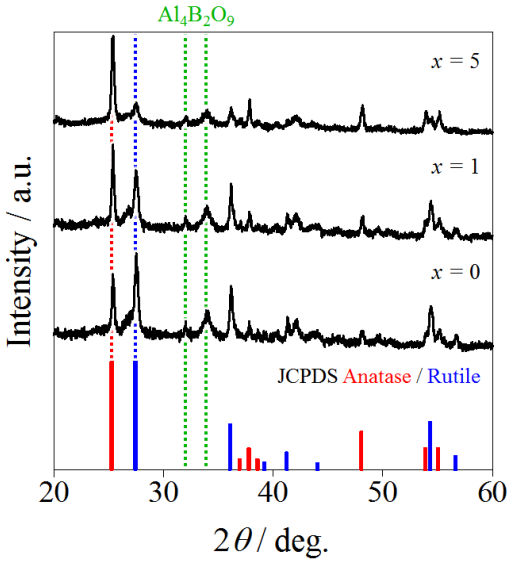


Fig. 3-13 同一熱処理条件における析出結晶相の組成依存性

Table 3-7 結晶化ガラス中の Anatase 割合に関する組成依存性

組成 x	$R_{Anatase}$ (%)
0	29.6
1	39.4
5	68.7

熱処理条件を変化させた場合と同様に，同一条件下では SiO_2 を添加することによって Anatase 相の割合を多くすることに成功した。これは SiO_2 添加により低温で析出した Anatase の相転移現象が抑制されたためと解釈できる。SiO_2 添加が与える熱的影響の一つに T_g の減少が DTA により確認されている（Table 3-5）。ガラスの熱的安定性を示す指標であるΔT は T_x と T_g の差，つまり$\Delta T = T_x - T_g$ で表され，結晶化のしにくさを表す。各組成において T_x には大きさ差は見られなかったため，SiO_2 添加による T_g の減少はΔT の増加，すなわちガラスの熱的安定性の増加を示す。そのため，SiO_2 添加組成は未添加の組成と比較してより原子が移動しにくい状態にあると考えられ，これが Anatase 相の熱的安定性（相転移のしにくさ）につながるものと理解される。

このように，同一の熱処理条件下においては組成によって析出結晶相の制御が可能となり，本ガラス系においては「熱処理条件による選択的結晶化」だけではなく「ガラス組成による選択的結晶化」も実現した。また，析出する Anatase 相の割合も様々な値をとるため熱処理温度や試料組成などを柔軟に変えることで Anatase と Rutile 比の調節も可能になると考えられる。

3. 5. 3. TEM による内部組織観察

熱処理条件や試料組成を変化させることで選択的結晶化が実現されたが，この他にも変化している箇所がある。それが，XRD における回折ピークの半値幅（FWHM）である。XRD の FWHM は Scherrer 式によって析出した結晶の大きさと関連することが分かっており，その関係式は Eq. 3-3 のようになっている。[22)]

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3-3}$$

式中において，d は結晶の大きさ，k は定数，λ は X 線の波長，β は FWHM，θ は回折角を表す。この式を基にして TBZA 結晶化ガラス中の析出結晶の大きさを概算した。その結果を Table 3-8 に示す。なお，計算には各結晶型のメインピークを使用した。

Table 3-8 Scherrer 式から求めた TBZA 結晶化ガラスの析出結晶径

T_H	Anatase (nm)	Rutile (nm)	x (T_H: T_g + 50°C)	Anatase (nm)	Rutile (nm)
T_g + 25°C	21	18	0	46	30
T_g + 50°C	46	30	1	37	26
T_{Mid}	58	42	5	24	31
T_{p1}	–	55			

同一組成の場合，熱処理温度の上昇に伴い結晶径の増大が確認された。これは温度上昇により，結晶成長が促進されたためと考えることができる。一方で，同一熱処理温度場合には SiO_2 添加により結晶径の減少が認められた。この結果は，先の「ガラス組成による選択的結晶化」で示唆された，SiO_2 添加によって結晶化が起こりにくいことに矛盾しない結果である。より詳細に結晶径に関して調査するため，TEM による結晶化ガラス内部の観察を試みた。

始めに熱処理条件による析出結晶径の変化について記述する。Fig. 3-14 は組成 x = 5 の結晶化ガラスにおける内部 TEM 像である。熱処理温度は T_g + 50°C，T_{Mid} である。これらの熱処理温度ではどちらも Anatase 相が主相として析出しており，Scherrer 式によって求めた結晶径はそれぞれ 24 nm，53 nm となっていて，T_{Mid} で熱処理した試料では結晶径が約 2 倍となっている。一方で，TEM 観察による最大結晶径の見積もりではそれぞれ 50 nm，100 nm となっており Scherrer 式から求めた数値とは異なっている。この違いに関しては Scherrer 式が平均的な大きさを見ているためと考えられる。析出している結晶は球形ではなく，特に T_g + 50°C で熱処理した試料は針状であるため，縦横で結晶の長さが異なる。Scherrer 式ではこのような長軸，短軸を考慮していないため結果としては平均的な値になると考えられる。しかしながら，結晶成長による結晶径の増大など大まかな傾向に関しては Scherrer 式によって見積もることができ，今回の場合においても熱処理温度の上昇によって結晶径が約 2 倍となることは Scherrer 式および TEM からの見積もりから

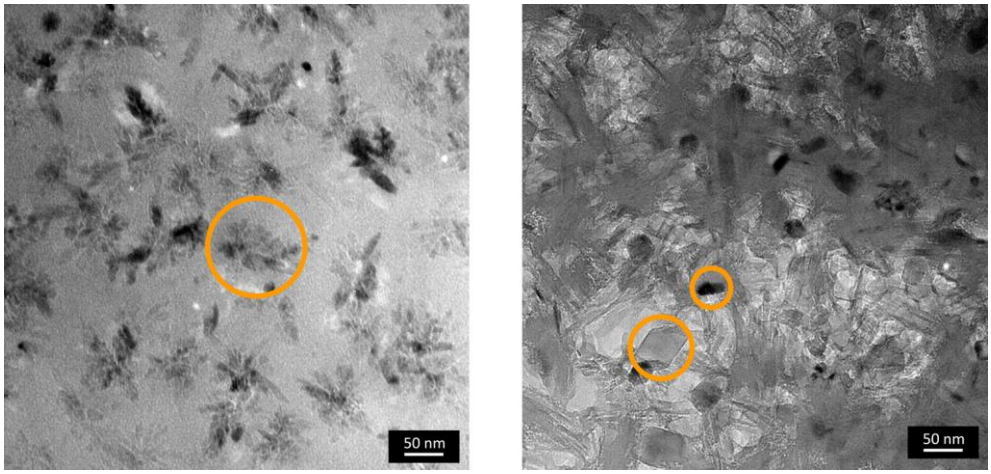


Fig. 3-14 T_g + 50°C で熱処理した試料（左）と T_{Mid} で熱処理した試料（右）の内部 TEM 像（円内が TiO_2 結晶）

も確認されている。また，電子線回折パターン（ED パターン）から析出している結晶相は Anatase，Rutile，$Al_4B_2O_9$ であり，この結果は XRD におけるもの（Fig. 3-12）と一致している。

次に，組成による依存性に関して，熱処理温度を T_g + 50°C とした場合の各組成における内部 TEM 像を Fig. 3-15 に示す。Fig.3-14 と同様に黒色の粒子が TiO_2 に相当する。Scherrer 式の結果では SiO_2 添加によって結晶粒径の減少が確認されたが，TEM 像ではどの組成でも最大粒径 50 nm で同じ結果となった。この原因も前述した Scherrer 式の平均化によるためと考えられる。しかしながら，結晶の析出形態は大きく異なっており，x = 0 では粒状結晶であるのに対し，x = 5 では針状結晶が析出している。自然界に存在する Rutile 結晶は針状として存在することが多いため，x = 5 における針状は Rutile としての特徴を反映したものであると考えられる。また，析出結晶同定のために ED パターンを観察したところ Anatase，Rutile，$Al_4B_2O_9$ に由来するパターンが確認され，XRD 結果と同様の結果（Fig. 3-9, 3-11, 3-12）が得られた。

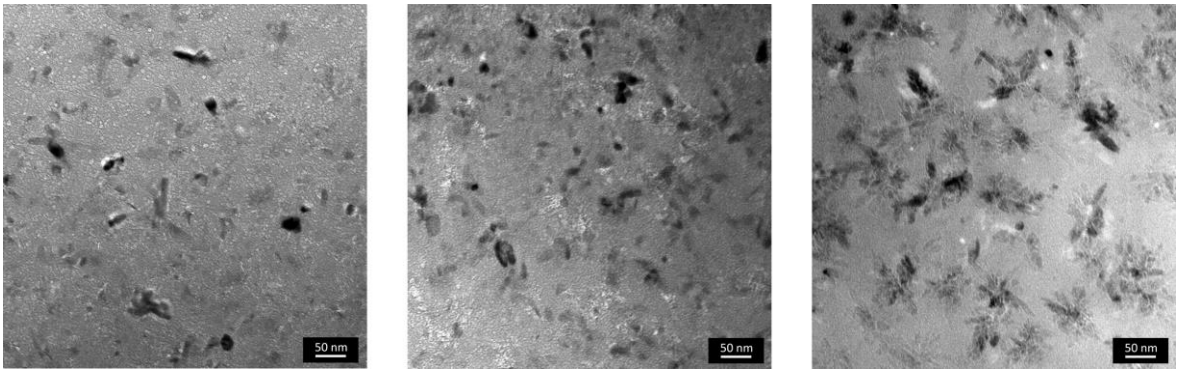


Fig. 3-15 同一熱処理条件で作製した結晶化ガラスの内部 TEM 像（左から x = 0, 1, 5）

- **熱処理条件および組成による TiO_2 の選択的結晶化**

これまでの結果をまとめると，本研究で作製したガラス系 TBZA ガラスは結晶化のための熱処理温度やガラス組成を変化させることで Table 3-9 のように様々な要素を選択して結晶化させることが可能である。

Table 3-9 本章で得られた結果と対応する TBZA ガラスの特徴

節	結果	TBZA ガラスの特徴
3. 5. 2.	XRD	主相として析出する結晶相（Anatase, Rutile）
3. 5. 2.	XRD，面積強度比	Anatase および Rutile の析出割合
3. 5. 2., 3.	Scherrer 式，顕微鏡像	結晶粒径，析出形態

本来，ガラス材料は工業的にも作製が容易であり大量生産が可能であるという特徴を有していたが，これに加え使用者の目的に応じてその特性を熱処理条件やガラス組成を変えるだけという簡便な方法で調節できることは，今後ガラスおよび結晶化ガラスが幅広く応用される上で重要なファクターとなり得る。特に，近年では持続可能エネルギーの重要性が高まっていることからも，新規エネルギー源として期待される光触媒が析出する本材料においては，最もインパクトを与える特徴の一つである。

3. 5. 4. エッチングによる NSC の作製

本ガラス系では，熱処理条件やガラス組成によって TiO_2 の選択的結晶化が可能であるが，耐酸性に関してどのような違いが生じるかを調査することが，NSC を作製する上で大事な要素となる。そのため，NSC 作製の前段階としてこれまでに作製した結晶化ガラスの耐酸性について調査を行った。エッチングに使用した溶液は 1 mol/L の塩酸（ナカライテスク製，濃度 35 ~ 37%）を約 5 mL 使用しその中に結晶化ガラスを 2 時間浸漬させた。30 分ごとに試料を取り出し，重量を測定することでエッチングによる重量損失を計算し，耐酸性の指標とした。

Fig. 3-16 に組成 $x = 5$ の結晶化ガラスをエッチングした場合における，試料重量の熱処理温度依存性を示す。T_g + 25℃ および T_g + 50℃ で作製した結晶化ガラスのみ重量変化が観測されなかった。また，T_{Mid} で作製した試料が最も大きい重量損失をしていることが明らかとなった。T_g + 25℃ および T_g + 50℃ の試料で重量変化が観測されなかった原因には結晶化度の違いが推察される。各温度で熱処理した場合の結晶化度は計算から求めることができ，温度が低い順から 3%, 32%，55%，63% の値が得られた。低温での熱処理の場合には結晶化度が低く試料内部の大部分がまだ結晶化していない前駆体ガラス相であると考えられる。前駆体ガラスに対するエッチングでは重量損失が観測されなかったことから，大部分が前駆体ガラス相である T_g + 25℃ および T_g + 50℃ の試料ではエッチングによる重量変化が見られなかったと推測される。一方で，最も高い温度である T_{p1} で作製した試料の重量損失が減少した理由は結晶化の進行によるものと考えられ

る。この温度で熱処理した試料は結晶化度が最も高く，残存ガラス相が最も少ないと考えられる。エッチングにより残存ガラス相が除去されるものと考えると，T_{p1} で熱処理した試料は除去される相が少ないこととなり，T_{Mid} で作製した試料より重量損失が減少したものと考えられる。

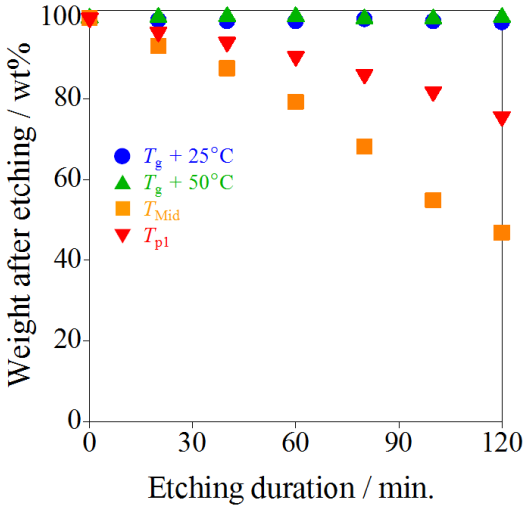


Fig. 3-16 組成 x = 5 の結晶化ガラスにおけるエッチングによる重量変化

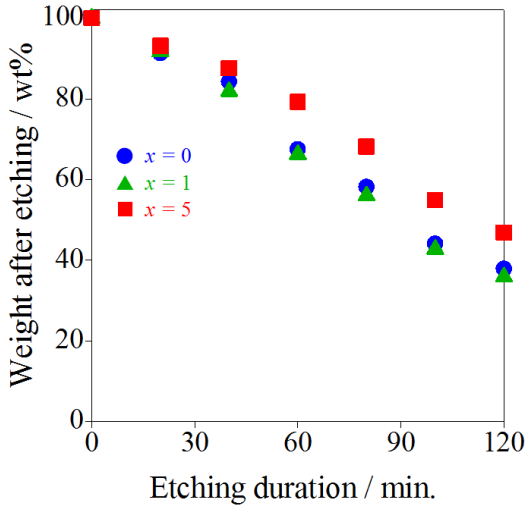


Fig. 3-17 同一熱処理条件下でのエッチングによる重量変化の組成依存性

Fig. 3-17 は同じ熱処理条件により作製した結晶化ガラス試料における，重量損失の組成依存性である。SiO_2 添加によって試料の耐酸性がわずかに上昇している。これはエッチングされる相が残存ガラス相であることには変わりがないが，その残存ガラス中に SiO_2 が含まれることによって，エッチングのされやすさが変化することを示唆している。第 2 章における SiO_2 添加はエッチング後の形状保持に重要であったが，本 TBZA ガラスでは SiO_2 未添加でもバルク体は維持されており，SiO_2 添加はバルク体保持の役割よりも TiO_2 の結晶化や相転移の制御の方に大きな影響を与えているものと思われる。

これまでの結果から，SiO_2 の添加に関わらず TBZA 結晶化ガラスではエッチング後でもバルク体の維持が可能であることが分かった。そのため，各試料に対して SEM による表面観察をエッチング前後で行い，比較をした。SEM による表面観察像を Fig. 3-18 に示す。エッチング前（上段）は非常に平滑な表面を有しているのに対し，エッチング後（下段）は表面に凹凸が出現した。詳細に観察すると，表面には数十 nm の粒子が無数に存在している。そのため表面にナノメートルオーダーの構造を有したバルク体，つまり NSC の作製に成功したと言える。さらに，表面に非常に複雑な構造が誘起されているために，比表面積の大幅な増大が示唆され，光触媒活性の向上に繋がると考えられる。

エッチング後の試料にどのような結晶が析出しているかを確認するために，x = 5 の試料を使い XRD 測定を行った。エッチング前後での XRD パターンを Fig. 3-19 に示す。エッチング前後での XRD パターンには大きな違いはなく，エッチング後にも TiO_2 が析出していることが確認された。よってこの試料は TiO_2 が析出した NSC である。また，EDX による元素分析を行ったところ，

エッチング前後における表面での Ti 元素の割合が 16 at% から 20 at% に上昇しており，エッチング後に TiO_2 が試料に多く表出していると考えられる。これにより，エッチング後の試料では光触媒反応に寄与する TiO_2 が増加することになり，触媒活性の向上が期待できる。

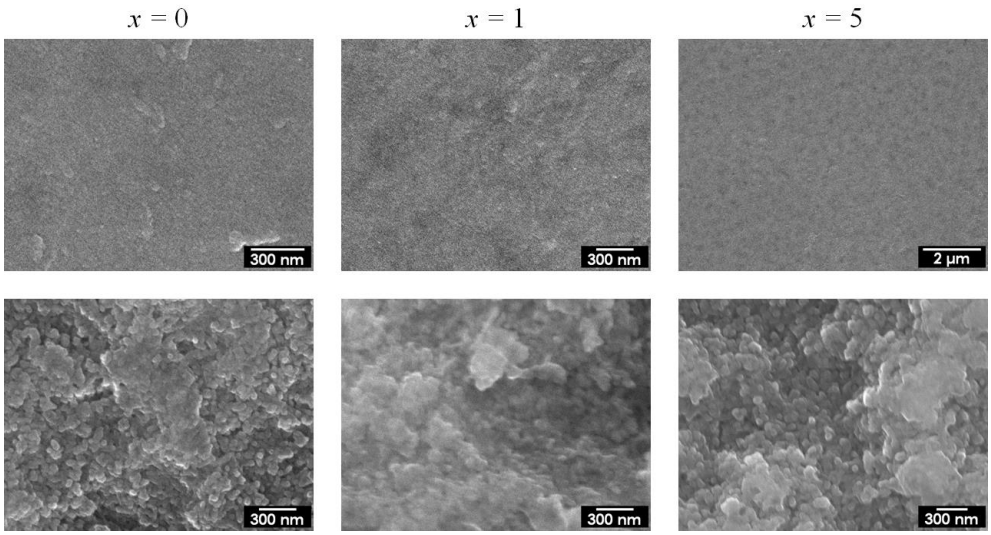


Fig. 3-18 各結晶化ガラスのエッチング前後における表面 SEM 像

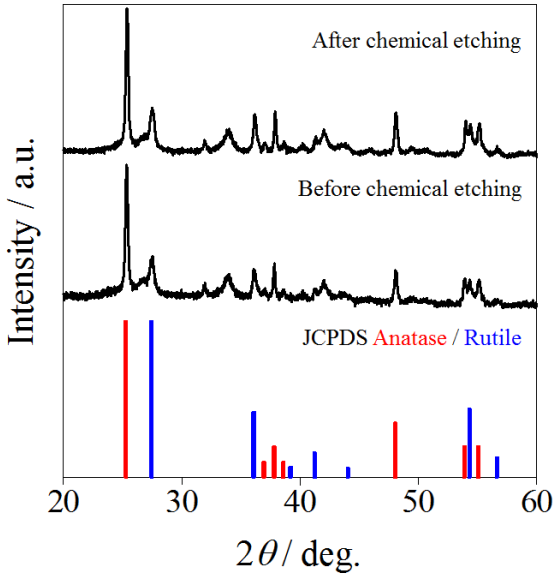


Fig. 3-19 エッチング前後における試料の XRD パターン（組成 $x = 5$）

3. 6. 小括

本章では光触媒として最も研究がなされている TiO_2 を析出する TBZA ガラスを用い，SiO_2 添加による結晶化挙動の調査およびエッチングによる NSC 作製を試みた。その結果，以下の成果を得た。

- 熱処理条件およびガラス組成を変化させることで，結晶化ガラス中に析出する TiO_2 の結晶型を Anatase 相と Rutile 相の中から選択的に結晶化させることに成功した。

- 結晶型の制御だけではなく，析出した Anatase 相および Rutile 相の割合，析出形態（粒状，針状）や粒径の制御も可能であった。

- エッチング後の試料表面には数十 nm の粒子が無数に存在していた。また XRD パターンはエッチング前と変わらず TiO_2 が析出しており，TiO_2 が析出した NSC の作製に成功した。

- エッチングによる比表面積の増加，TiO_2 の表出が示唆され，エッチングにより光触媒活性の向上が期待される。

これらの成果は英文雑誌において報告している。[23] TBZA ガラスを利用して，Anatase 相がほぼ単相で析出する組成やエッチングによる NSC の作製に成功したため，次章ではこれら試料の光触媒活性を測定し，エッチング前後での活性の違いに関して考察を行う。

3. 7. 参考文献

1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37-38 (1972).
2) U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 53 (2003).
3) J.E.G.J. Wijnhoven and W.L. Vos, *Science*, **281**, 802 (1998).
4) Y. Fujibayashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 252101 (2005).
5) B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
6) G.K. Mor *et al.*, *Science*, **291**, 854 (2001).
7) A. Minovich *et al.*, *Phys. Rev. B*, **81**, 115109 (2010).
8) Y. Matsumoto *et al.*, *Science*, **291**, 854 (2001).
9) D. Shannon *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 391 (1965).
10) Yurii V. Kolen'ko *et al.*, *Mater. Lett.*, **57**, 1124 (2003).
11) 清野 学 著,「酸化チタン　物性と応用技術」, 技報堂出版（1991）
12) H. Masai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 081907 (2007).
13) A.Bhargava *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **102**, 136 (1998).
14) H. Hosono *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2536 (1990).
15) Zhang Wenli *et al.*, *Key Eng. Mater.*, **368**, 1419 (2008).
16) T. Yazawa *et al.*, *Ceram. Int.*, **35**, 1693 (2009).
17) Maria A. Gonzales-Lozano *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 114 (2009).
18) H. Masai *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3138 (2012).
19) 山根正之ら 編,「ガラス工学ハンドブック」, 朝倉書店 (1999).
20) 平川圭祐, 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻, 修士論文（2011）.
21) M.S. Gaafara *et al.*, *J. Alloys and Compounds*, **475**, 535 (2009).
22) P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **26**, 98 (1918).
23) K. Yoshida *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 999 (2013).

第 4 章　NSC 作製による光触媒活性の向上

4. 1. 光触媒活性の測定法 [1), 2)]

一般的な光触媒活性の評価手法は色素や有機物の分解を用いたものが多い。[3) – 5)] 例えば，色素を用いる場合，色素（メチレンブルーなど）を溶かした溶液中に光触媒を入れ，そこへ光照射をする。そうした場合，光触媒反応によって色素が分解され溶液が脱色される（Fig. 4-1）。そのため，溶液の光吸収を測定することによって色素濃度の時間変化を知ることが可能となる（Fig. 4-2）。ここから，触媒活性を計算する。

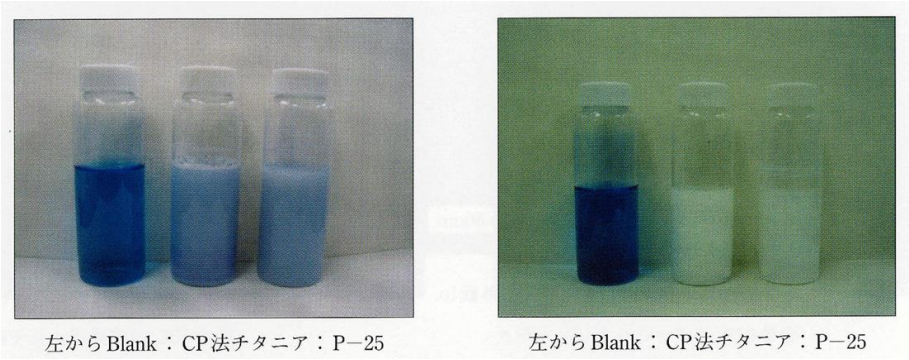


Fig. 4-1　光触媒反応による色素分解（3 つの瓶の内，右 2 つが光触媒入りのもの）
右が紫外線照射 24 時間後，左が 48 時間後

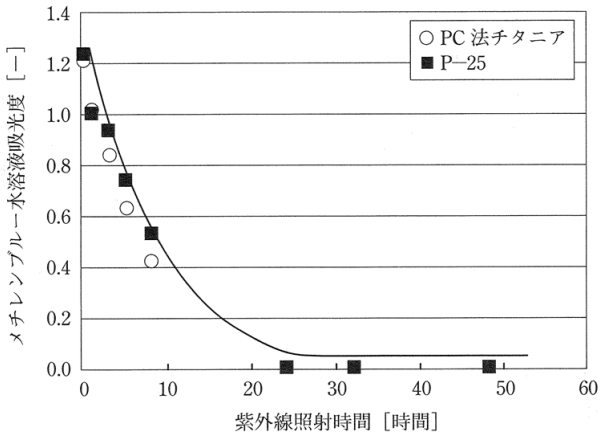


Fig. 4-2　紫外線照射によるメチレンブルー水溶液の吸光度変化（波長 664 nm）

もう一つの手法としては水分解による水素（もしくは酸素）生成である。この場合には試料を蒸留水に入れ，そこへ光照射を行う。光触媒反応で発生した水素をガスクロマトグラフィなどによって定量し，その気体発生量を用いて触媒活性を計算する。この手法は閉鎖循環系といった複雑な測定系を使用する必要があるが，作製した材料が水分解能を有しているかを直接調べることができる手法となる。本研究ではこの水分解による水素生成によって，作製した試料の触媒活性評価を行った。

4. 2. 閉鎖循環系を用いた光触媒活性の測定

4. 2. 1. 閉鎖循環系

本研究で使用した閉鎖循環系では，光触媒反応によって発生した水素を反応系内で循環させ，一定時間ごとにガスクロマトグラフィで気体の種類とモル量を測定する。実際に使用した閉鎖循環系の外観を Fig. 4-3 に，分かりやすく図で表現したものを Fig. 4-4 に示す。



Fig. 4-3　活性触媒に使用した閉鎖循環系の外観写真

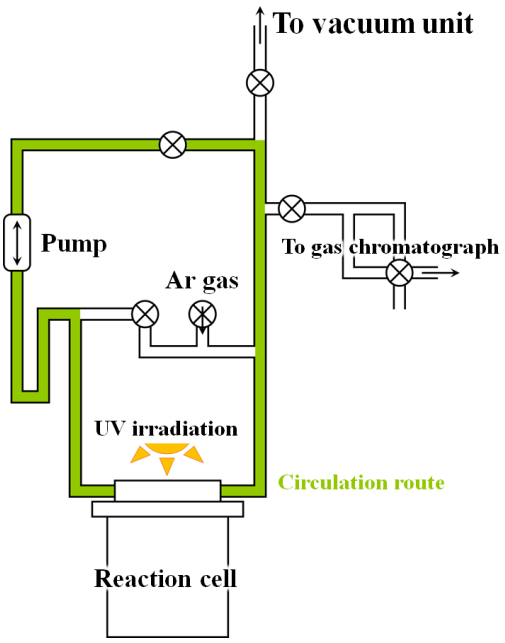


Fig. 4-4　閉鎖循環系の概略図

系内にはバルブ⊗がいくつかあり，そのバルブを開閉することによって閉鎖循環路を形成している。Fig. 4-4 における緑色のラインがそれにあたり，発生した気体はこの経路を循環して時間経過とともにその総気体量は増加していく。本実験では，1 時間ごとにガスクロマトグラフに繋がるバルブを開け，気体量の測定を行った。また，光照射前に循環経路等を真空にすることで，空気中の水や酸素および窒素が検出されないようにしている。

4. 2. 2. 助触媒 [1), 2)]

触媒化学ではある触媒が単独で示す触媒作用を強める働きを持つ物質を助触媒と呼ぶ。例えば，アンモニア合成に使われる酸化アルミニウムとカリウムがそれにあたる。光触媒においても助触媒が利用される。実際，TiO_2 のみで水分解を行うことはできない。触媒反応の場合，水からの水素発生反応の過電圧が重要となる。過電圧とは電気化学反応において，熱力学的に求められる反応の理論電位（平衡電極電位）と実際に反応が進行するときの電極の電位差のことを表す。触媒活性の低い電極を使用するとより大きな過電圧が必要となる。TiO_2 を使って水から水素を発生させる場合，必要となる過電圧は 1 V 程度と考えられている。ところが，TiO_2 の光励起電子が持つエネルギー（伝導帯下端のエネルギー）と水素発生電位との差は 0.2 V 以下しかない（Fig. 4-5）。そのため，TiO_2 単独での水の光分解は起こらない。そのため，TiO_2 中に生成した光励起電子を触媒活性の高い電極に導くことで，低過電圧でも水素生成を行うことが可能となる。例えば白金を使用すると 0.1 V 程度の過電圧で水素生成が可能である。よって，Anatase 中の励起電子が持つエネルギー（0.2 V）で水分解が行える。逆に，酸素生成に用いる正孔が持つ過電圧は 1 V 以上あるため，助触媒を必要とせず TiO_2 のみで酸素生成が可能である。本研究では水素生成によって触媒活性を評価するため，助触媒として白金を使用した。一般的に助触媒を利用する場合には試料に担持させる必要がある。今回は白金の前駆体溶液として塩化白金酸 H_2PtCl_6 を用いた。この試薬は紫外線照射によって容易に分解し，金属白金を得ることができる。そのため，蒸留水中に H_2PtCl_6 を適量入れ紫外光照射することで試料へ白金を担持させた。

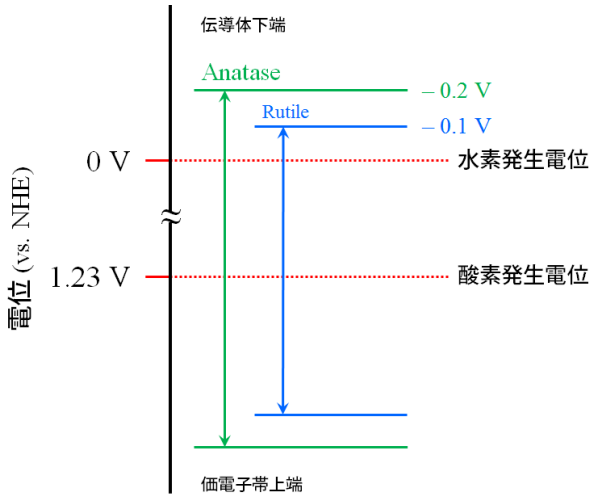


Fig. 4-5　TiO_2 の伝導体下端および価電子帯上端の位置

4. 2. 3. 犠牲剤 [1), 2)]

本測定では助触媒だけではなく犠牲剤も使用した。犠牲剤はそのものが酸化（還元）されることによって他の物質を還元（酸化）する物質である。光触媒反応の場合，アルコールや硫化物イオンなどの酸化されやすい物質（還元剤）を溶かした水溶液を用いると，光照射によって生成した正孔が不可逆的にこれら犠牲剤を酸化するため，光触媒中には電子が過剰となり水素生成反応が促進される。逆に，Ag^+のような電子受容体（酸化剤）を含む水溶液を用いると，伝導体の電子が消費され正孔による酸素生成が促進される。これらの犠牲試薬を用いることで，その材料が光触媒的に水を還元，酸化して水素や酸素を生成できるポテンシャルを持っているかを判断できる。ただし，両反応が起こったからといって犠牲試薬を含まない純水の完全光分解反応ができる保証はない。本研究ではメタノールを犠牲剤として蒸留水中に加え実験を行った。

4. 3. 光触媒活性の測定条件およびその他の評価手法

光触媒活性に重要な役割を持つ特性が比表面積である。一般販売されている光触媒 P–25 の比表面積は 50 m^2/g と非常に高い。これだけの比表面積を有していれば，僅かな量（0.1 g 程度）で触媒活性評価に十分なデータが得られる。一方で，バルク材料である結晶化ガラスの場合，P–25 と比較して非常に小さい比表面積を持ち，その値はエッチングを施していない TBZA 結晶化ガラスで 2.4×10^{-4} m^2/g である。そのため，評価可能なデータを得るためには可能な限り大きな結晶化ガラスを作製する必要があった。そこで，Fig. 4-6 のような大きさ 30 mm × 30 mm × 1 mm のガラス試料を作製した。作製したガラスは非常に均質であり，部分的な結晶化は確認されなかった。このように，これまでに物性評価で使用した大きさ（8 mm × 8 mm × 1 mm）よりも大きなガラス試料でも簡単に作製できる点はガラスの優れた特徴である。また，その試料を熱処理して作製した結晶化ガラスおよび NSC の外観も合わせて Fig. 4-6 に示す。特に NSC は目視でも凹凸が確認できる。光触媒活性を測定した試料は全てこの大きさに加工し，測定を行った。

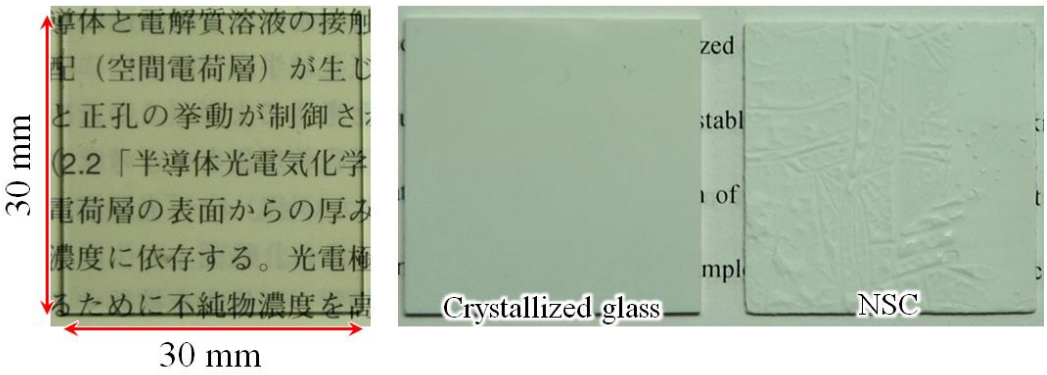


Fig. 4-6　光触媒活性評価のために作製した試料の外観
（左：前駆体ガラス，中：結晶化ガラス，右：NSC）

本研究で行った光触媒活性測定を行った試料および測定条件を Table 4-1 に示す。

Table 4-1　光触媒活性測定を行った試料および測定条件

測定試料	$15TiO_2 - 50B_2O_3 - 25ZnO - 20Al_2O_3 - xSiO_2$ (x = 0, 1, 5) 熱処理温度：T_g + 50°C (x = 0, 5)，T_{Mid} (x = 0, 1, 5)
使用溶液	H_2O: 135 mL + MeOH: 15 mL + H_2PtCl_6: 82.4 μL
光源	Xe ランプ（Cermax lamp，PE300BF，波長 ＜ 500 nm）
ガスクロマトグラフィ	GC-14B，SHIMADZU

また，触媒活性変化の原因を調査するために原子間力顕微鏡（Atomic force microscope; AFM, AFM5200S，Hitachi）およびレーザー顕微鏡（VK-X シリーズ，KEYENCE）による表面観察および解析を行った。レーザー顕微鏡に関してその測定原理を Fig. 4-7 に示す。現在，ほとんどのレーザー顕微鏡で使用されているのが Fig. 4-7 の共焦点系 [6), 7)] である。点光源から照射された光に対し，サンプル位置が焦点位置にある場合を合焦時，ない場合を非合焦時という。受光素子は検出器と適切な開口を有するピンホールの組み合わせからなっている。そのため，合焦時の場合にはサンプル位置から反射された光が受光素子上でも焦点を結ぶため，ほぼ全てがピンホールを通過して検出器に到達することができる。一方で，非合焦時にはサンプル位置からの反射光は受光素子面上で収束せずに広がってしまう。そのため，大部分の反射光はピンホールを通過できず，受光されない。よって，この光学系を利用することで焦点の合った部分の画像だけを取得できるため，不要な散乱光などの影響を受けずに高解像度かつ高コントラストの画像が得られる。

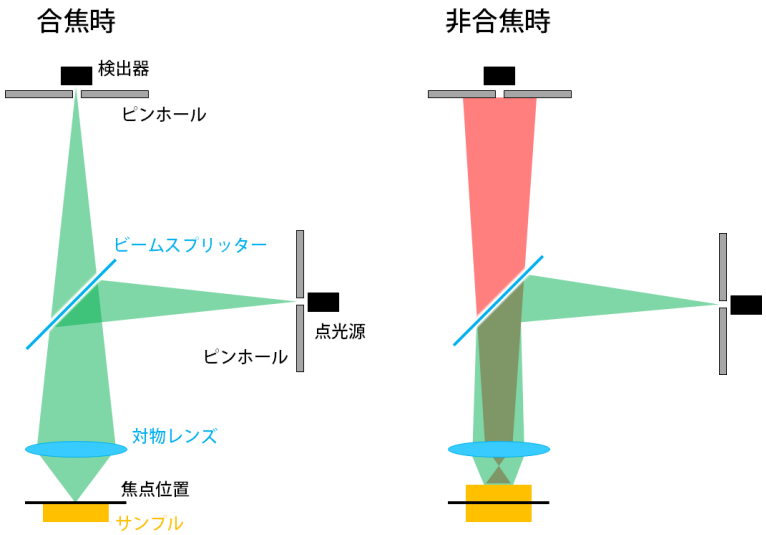


Fig. 4-7　レーザー顕微鏡の光学系と測定原理

4. 4. NSC 作製による光触媒活性の向上とその要因

4. 4. 1. NSC 作製による光触媒活性の向上

本節では組成 x = 5，熱処理温度 T_{Mid}（675°C）で作製した試料の光触媒活性に関して記述する。Fig. 4-8 にエッチング前後における水素発生量の経時変化を示す。この結果からも明らかなように，エッチングによって光触媒活性が大幅に上昇していることが分かる。どの程度の活性上昇があったのかを調べるために近似直線を計算から求めその直線の傾きを気体生成速度（μmol/h）として評価した。エッチング前後での気体生成速度はそれぞれ 0.07 μmol/h，1.09 μmol/h と計算され，エッチングによって光触媒活性が 16 倍に向上していた。2 つの試料の違いはエッチングの有無のみで，エッチング前後で析出結晶相に違いはない（Fig. 3-19）ため，この活性向上はエッチングによってもたらされたものであると言える。そこで，エッチングによって試料にどのような変化が起きたかを考察することとした。

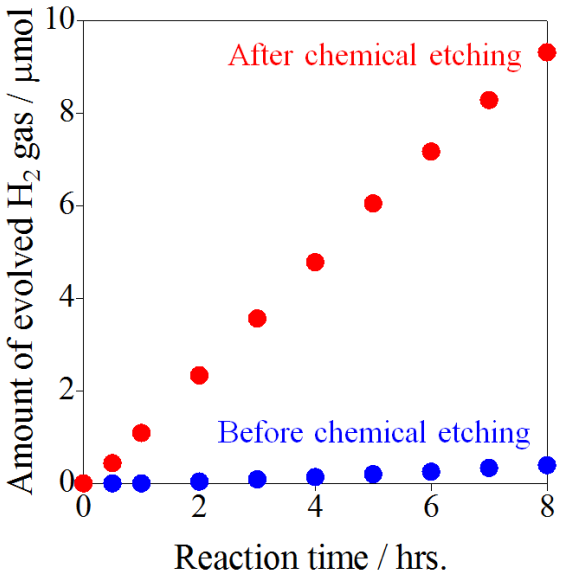


Fig. 4-8　エッチング前後における水素発生量の経時変化

4. 4. 2. 触媒活性向上の要因①：比表面積の上昇

エッチングよって大きく変化したものが比表面積である。これは，エッチング前後の SEM 画像（Fig. 3-18）や測定に使用した試料の外観（Fig. 4-6 中および右）からも明らかなことであった。しかしながら，比表面積がどの程度増加しているかをはっきりさせることは触媒活性の変化を考察する上で重要な事柄である。よって， AFM およびレーザー顕微鏡を用いてエッチング前後の試料表面の観察および表面積測定を行い，その結果から比表面積を計算した。

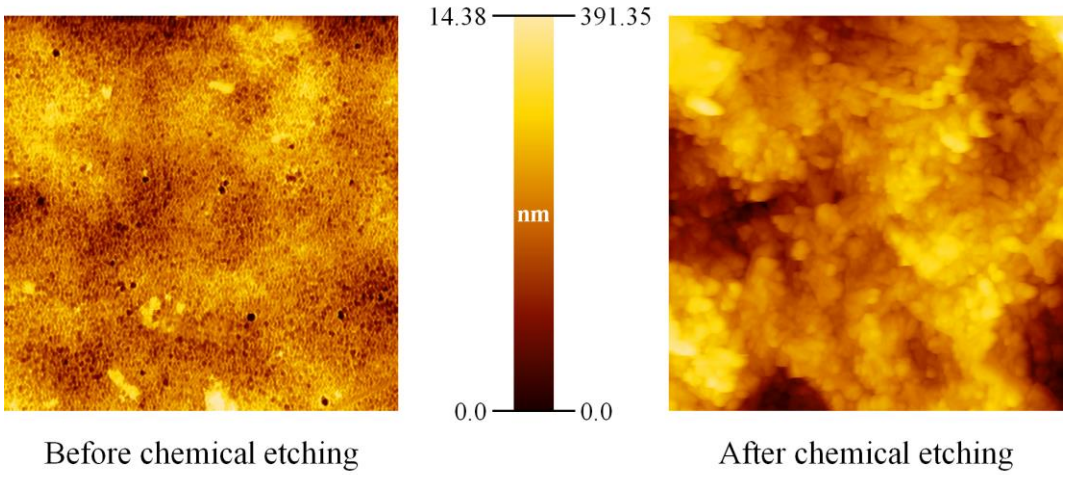


Fig. 4-9　エッチング前後における試料表面の AFM 像

Fig. 4-9 に AFM で得られたエッチング前後での表面プロファイル像を示す。表面の最大高低差を比較すると，エッチング前が 14 nm であるのに対し，エッチング後は 400 nm と非常に大きくなっている。加えて，エッチング後の AFM 像からは細かな凹凸や粒子が確認できる。AFM によって計算したエッチング前後の表面積は，測定領域が 4 μm^2 に対してそれぞれ 4.0 μm^2，6.4 μm^2 であった。エッチング前の値は測定領域の面積と等しいため，非常に平滑な平面であることを示している。一方で，エッチング後の表面積は 6.4 μm^2 であり，エッチングにより表面積が 1.6 倍に上昇した。この表面積の上昇は光触媒反応の活性点の増加につながるため，触媒活性向上の重要な要因となる。しかしながら，AFM による測定では試料の持つ高低差が非常に大きく，測定回数を増やすごとに解析精度が低下しまい，個々の粒子をとらえることができなくなってしまった。そのため，探針など試料に接触する方法ではなく非接触で評価できる手法を利用し，より詳細に表面の解析を行うこととした。その手法がレーザー顕微鏡による試料観察である。

Fig. 4-10 にエッチング前後の試料表面の 2 次元像を，Fig. 4-11 に 3 次元像をそれぞれ示す。エッチング前は全体が一様な色になっているため，非常に平坦な表面であることを意味している。3D 描画でも平坦な様子が見て取れた。一方で，エッチング後の表面は色のムラが多く，最大高低差が 4 μm の凹凸を有していることが分かった。3D 描画した場合にも表面の粗さがよく分かる。本研究で使用したレーザー顕微鏡は試料の表面積を測定することができる。そこで，エッチング前後の試料の表面積を計算したところ，730 μm^2 の測定領域に対しそれぞれ 800 μm^2，2,650 μm^2 となりエッチングによって表面積が 3.3 倍に上昇していた。この計算結果を基に，比表面積を求めたところエッチング前は 2.4×10^{-4} m^2/g であるのに対してエッチングを施した試料では 13.3×10^{-4} m^2/g と 5.5 倍の上昇を確認した。表面積の上昇率と異なる理由は，エッチングによって重量自体が減少しているためである。このように，エッチングによって試料の比表面積の増加が確認されたため，これにより光の照射される面積や反応活性点の増加につながることが容易に予想でき，結果として光触媒活性が向上したと考えられる。

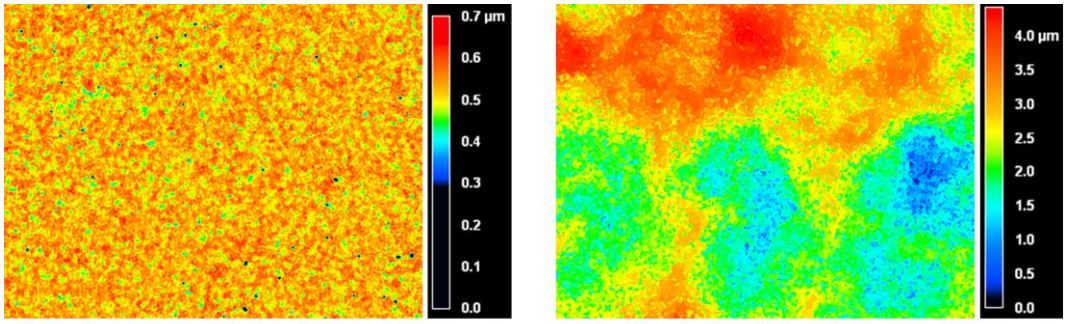


Fig. 4-10　エッチング前後での試料表面の凹凸プロファイル

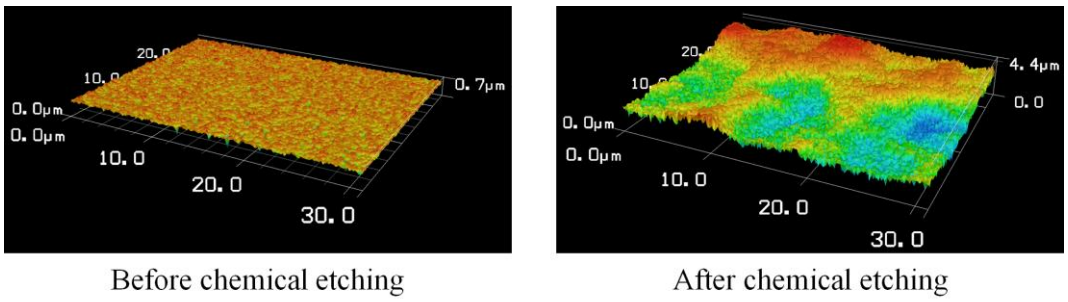
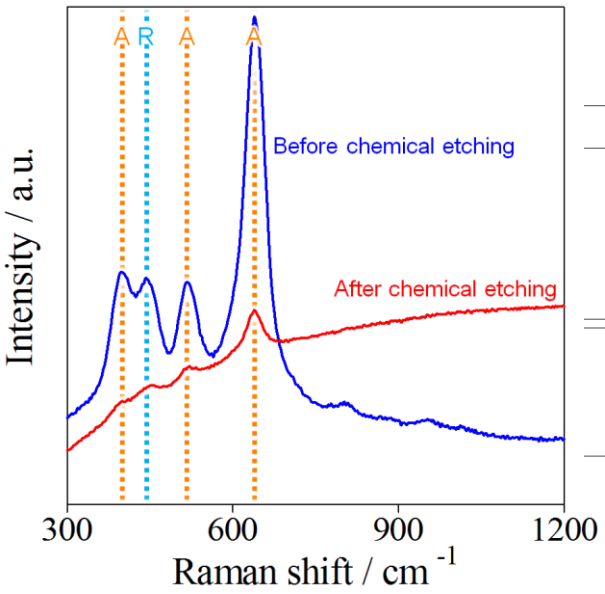


Fig. 4-11　エッチング前後での試料表面の 3D 像

4. 4. 3. 触媒活性向上の要因②：TiO_2 の表出

本試料において光触媒活性を示す結晶相は TiO_2 であると考えられる。そのため，光照射される TiO_2 が多ければ多いほどそれに由来する光触媒活性も上昇することになる。エッチング後の XRD パターン（Fig. 3-19）では，エッチング前の XRD パターンとほぼ同じ回折パターンが得られている。しかし，僅かではあるもののエッチング後の回折ピークは先鋭化しており，結晶化度（全ピーク面積に対する結晶に由来するピーク面積の割合）も 55% から 75% に増加していた。これは，熱処理時に発生した残存ガラス相がエッチングによって除去され，結晶の割合が増加したためと考えられる。また，EDX による元素分析では試料表面に存在する Ti がエッチング前は 16 at% であったのに対し，エッチング後には 20 at% と増加しており TiO_2 結晶がより多く試料表面に存在していることが示唆された。また，ラマン散乱によってエッチング前後の試料を評価した。EDX では表面から数 μm 下の元素情報まで加味して評価するが，ラマン散乱は試料表面で反射した光を解析するため，より最表面の情報を得ることができる。Fig. 4-12 にラマン散乱スペクトルを示す。エッチング前は析出結晶相である Anatase と Rutile によるピークを観測した。同様にエッチング後のスペクトルでも僅かに Anatase および Rutile に起因するピークを観測することに成功している。エッチング後のスペクトルは試料表面の凹凸によって光が散乱されてしまい，バックグラウンドが大きく観測され結晶由来のピークが弱くなってしまったと考えられる。これら EDX とラマン散乱の結果はエッチング後の試料表面に TiO_2 が表出していることを示している。光照射される面積が増えることに加え，試料内部への光の侵入長はエッチング前後で変化しないと考えると，TiO_2 の表出によって光吸収する TiO_2 量が増加したために触媒活性が上昇したと推

測される（Fig. 4-13）。



TiO_2に由来するラマン散乱ピーク

結晶型	ピーク位置（cm^{-1}）	バンドの種類
Anatase	140 – 150	E_g
	400 – 410	B_{1g}
	510 – 520	A_{1g} or B_{1g}
	630 – 640	E_g
Rutile	230 – 240	B_{1g}
	440 – 450	E_g
	600 – 610	A_{1g}

Fig. 4-12　エッチング前後のラマン散乱スペクトル（左図）と TiO_2 に帰属されるラマンピーク（右表）[8)－10)]（300 cm^{-1} 以下は精度が悪いため評価をしていない）

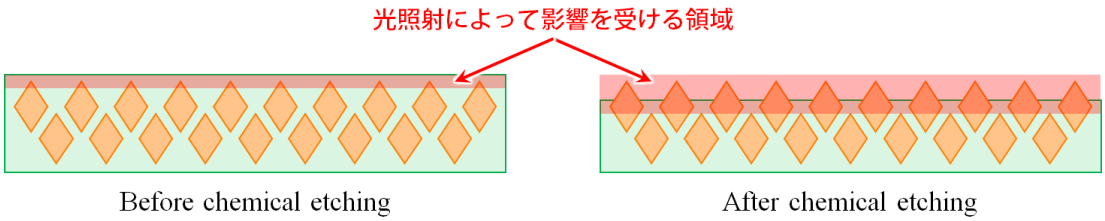


Fig. 4-13　比表面積増加と TiO_2 表出による光照射面積の上昇

4. 4. 4. 触媒活性向上の要因③：散乱光の有効利用

エッチングによる比表面積の増加（5.5 倍）や TiO_2 の表出（1.3 倍）が光触媒活性の向上に大きく影響していることは明らかであるが，それだけでは 16 倍の活性向上は説明できない。そのため，これら要因の他にも触媒活性の上昇に起因するものがあると考えるのが自然である。その一つに散乱光の有効利用が挙げられる。試料表面に照射された光が反射もしくは散乱した後，再び試料に到達するとそこで光吸収が起こり触媒反応へつながる可能性がある。このようなことを考慮すると表面が平滑なエッチング前の試料よりも，ナノ構造という複雑な構造を表面有しているNSC が優位な材料であると考えられる（Fig. 4-14）

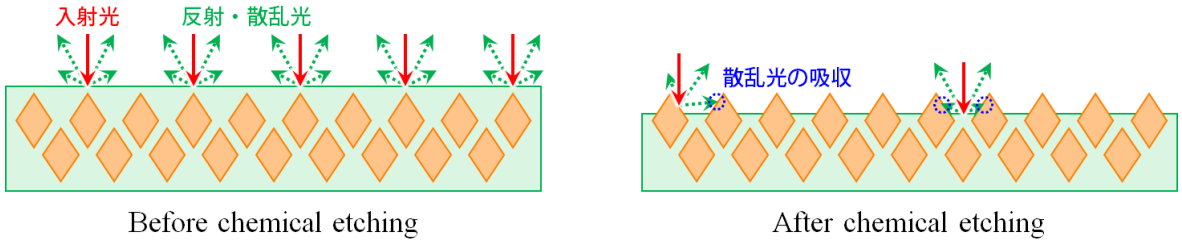


Fig. 4-14　反射光，散乱光の再吸収

4. 5. 光触媒活性の組成依存性

第 3 章で述べたように，本結晶化ガラスはガラス組成や熱処理条件を変化させることによって，熱処理後に析出する結晶相（Anatase か Rutile）とその存在比，結晶径などを調整することが可能である。同じ TiO_2 結晶である Anatase と Rutile だが，価電子帯と伝導帯のエネルギーの差（Fig. 4-5）から触媒活性も異なっているため，析出結晶の変化が光触媒活性へ大きな影響を与えるのは容易に想像できる。そのため，本節では様々な TiO_2 結晶化ガラスの光触媒活性を測定し，その活性の変化に関して調査を行った。

Fig. 4-15 に代表的な結晶化ガラス（組成 x と熱処理温度 T_H を x_T_H と表記する）の光触媒反応による水素生成量の経時変化を示す。また，Table 4-2 に各試料の触媒活性の一覧を示す。

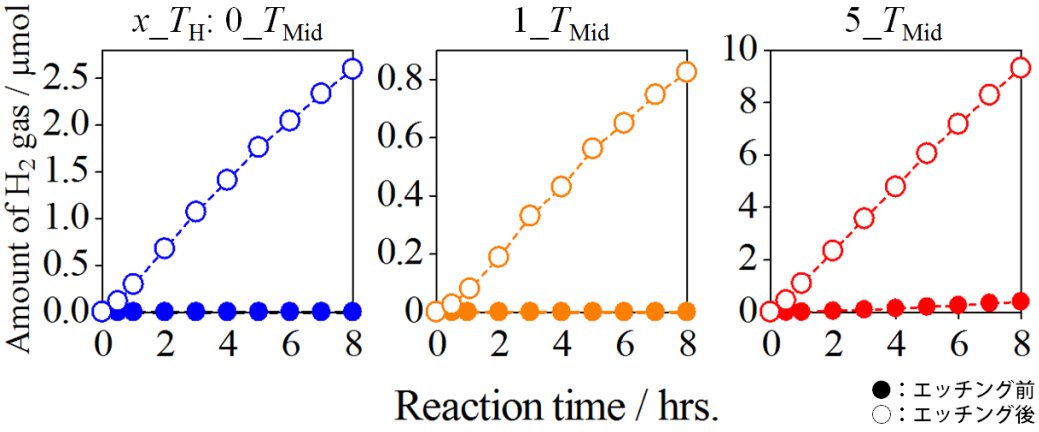


Fig. 4-15　代表的な結晶化ガラスの光触媒反応による水素生成量

Table 4-2 各結晶化ガラスの光触媒活性（エッチング前 → エッチング後，単位：μmol/h）

$x \diagdown T_H$	T_g + 50°C	T_{Mid}
0	0.01 → 0.17	0.00 → 0.28
1	—	0.00 → 0.11
5	0.00 → 0.01	0.07 → 1.09

今回測定した試料すべてにおいて，エッチングによる光触媒活性の向上を確認した。これはエッチングという手法がある特定の組成だけではなく様々な組成の結晶化ガラスに対し，光触媒活性を高めるために有効な手段であることを示している。また，組成に対する変化に関して考察するために，各結晶化ガラスの Anatase の存在比 X_A と Scherrer 式より見積もった Anatase の結晶径 r_A を触媒活性と合わせ Table 4-3 に示す。

Table 4-3 結晶化ガラスの X_A，r_A および触媒活性

組成および熱処理温度 x	T_H	触媒活性（μmol/h） エッチング前	エッチング後	X_A（%）	r_A（nm）
0	T_g + 50°C	0.01	0.17	59.0	45
	T_{Mid}	0.00	0.28	29.6	55
1	T_{Mid}	0.00	0.11	39.4	55
5	T_g + 50°C	0.00	0.01	76.6	25
	T_{Mid}	0.07	1.09	68.7	55

同一熱処理温度で活性を比較した場合，SiO_2 添加量 x が多いほど高活性であることが分かる。r_A がほぼ同じ値であることを考えると，この組成による違いは結晶化ガラス中に存在する Anatase 量が大きく影響していると考えられる。一方で，同組成内で比較すると熱処理温度が高いほどより高い活性を有していることが分かる。Anatase の割合を見ると低温で熱処理した方が Rutile への相転移が起きにくく Anatase 由来の高い光触媒活性を利用できると考えられるが，この場合問題となるのは析出した結晶の大きさにある。熱処理温度が低ければより原子は動きにくくなるため，結果として結晶径や結晶化度が低下してしまう。つまり，析出した結晶相中における Anatase の割合が高くてもその絶対量（体積分率）が少ないということになる。また，結晶の周囲には結晶化していない残存ガラス相など異相が多く存在するためにそれらが光吸収を阻害し触媒活性の低下につながると予想される（Fig. 4-16）。以上のことから，結晶化ガラスを用いて光触媒材料を作製する上で重要となることは，析出させる結晶とその体積分率であると言える。

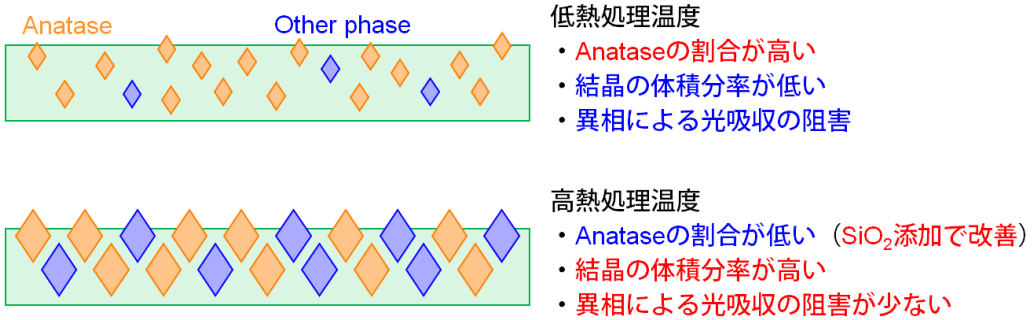


Fig. 4-16　熱処理温度の違いによる結晶化ガラスの変化と光触媒活性への影響

4. 6. 既存材料との比較

4. 6. 1. 既報の光触媒結晶化ガラスとの違い

これまでに TiO_2 結晶化ガラスやガラスを利用した光触媒の報告例は数例存在する。[11) – 14)] 初めての報告は Yazawa らのもの [11)] であり，その報告では TiO_2 結晶化ガラスを利用しエッチングによる多孔質ガラス作製をしておりそれによる表面積の上昇が光触媒活性の向上に繋がっていると報告している。その後，同グループの Machida らによって特定のガラス組成に対して詳細な調査がなされている。[13)] 以降 TiO_2 結晶化ガラスによる光触媒の作製に関しての報告はほとんどなったが，2012 年に Tarek らのグループによって TiO_2 結晶化ガラスを用いた研究に関する報告がなされた。[14)] これまでの結果からも分かるように，エッチングと結晶化ガラスを組み合わせる手法は新たなバルク光触媒作製に有効であると考えられる。しかしながら，これらの既存の報告には共通の欠点が存在する。第一に，析出する結晶相が Rutile 型の TiO_2 である（Fig. 4-17）ということである。光触媒としては Anatase 型 TiO_2 が価電子帯および伝導帯の持つエネルギーの高さから光触媒活性が高く有用である。しかしながら，いずれの報告でも結晶化のための熱処理温度が高くなってしまうため Anatase 型ではなく Rutile 型の析出が多くなってしまっている。第二に，TiO_2 以外に析出する副相が多い点（Fig. 4-17）である。TiO_2 以外の結晶相が多くなってしまうほど，副相による光吸収によって光触媒反応に使われる光の割合が低下してしまう恐れがある。そのため，できる限り副相を抑制し TiO_2 を単相析出させることが光触媒材料としては望ましい。一方で，本研究で作製した TBZA ガラスは析出結晶相を選択できることから，Anatase 型 TiO_2 を多く析出させることができ，かつ副相の析出も抑制できる。このような TiO_2 結晶化ガラスによる光触媒材料の作製は本研究が初めてであり，これまでの報告とは一線を画した材料であると言える。

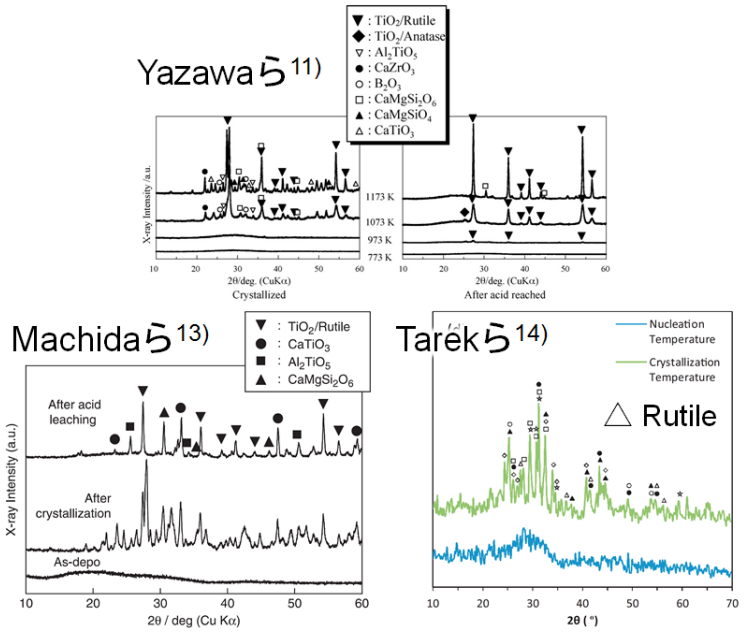


Fig. 4-17　既報の光触媒（TiO_2）結晶化ガラスの XRD パターン一覧

4. 6. 2. P-25（TiO_2粉末）との比較

本研究で作製した試料の内，最も高い活性を示した材料は組成 $15TiO_2 – 50B_2O_3 – 25ZnO – 20Al_2O_3 – 5SiO_2$ のガラスを温度 T_{Mid}（675°C）で熱処理し作製した結晶化ガラスであり，その活性はエッチング後で 1.09 μmol/h となった。この活性が現行の材料と比較してどの程度の大きさであるかを比較するために，一般販売されている光触媒材料 P–25（TiO_2; Anatase 80% + Rutile 20%）の活性を測定し前述した試料との比較を行った。Table 4-4 に比較した結果を示す。

Table 4-4 作製した試料と現行材料との比較
※ 括弧内は P–25 の物性値に対する結晶化ガラスの比率

P–25	項目	TiO_2 結晶化ガラス
380 μmol/h	触媒活性	1.09 μmol/h（0.003）
50 m^2/g	比表面積	13.3×10^{-4} m^2/g（4.0×10^{-4}）
~ 100 mol%	TiO_2 含有量	~ 20 mol%（0.2）

TiO_2 結晶化ガラスは全ての項目で P–25 よりも低い値を示した。比表面積に関してはエッチングによって上昇はしたものの，バルク体であるために粉末材料である P–25 よりもはるかに小さい値をとってしまう。また，ガラスベースの材料ではあるが TiO_2 はそれ単体でガラスにはならず，他の物質と混合しなければならない中間酸化物である [15] ため必然的に TiO_2 含有量は低下してしまう。これら 2 つの原因が気体生成速度の低さに影響していると考えられる。しかしながら，気体の生成速度で既存材料と比較することは適していない。本来，光触媒反応は材料の最表面で起こる反応であり 1 つ 1 つの粒子が小さく試料全体を表面と考えることができる粉末の場合には問題はないが，結晶化ガラスなど大きなバルク材料を光触媒とした場合はバルク体内部が触媒反応に全く寄与しないと考えられる（Fig. 4-18）。よって単純な気体生成速度では反応に寄与していないバルク体内部を考慮することができない。そのため，表面のみを考慮した評価手法が結晶化ガラスの触媒活性比較には必要である。そこで，単位表面積あたりの気体生成速度（μmol/h m^{-2}）を使い，既存試料との比較を行った。その結果を Table 4-5 に示す。

Table 4-5 既存試料および結晶化ガラスの単位表面積当たりの気体生成速度
※ 括弧内は P–25 の物性値に対する結晶化ガラスの比率

P–25	項目	TiO_2 結晶化ガラス
80 μmol/h m^{-2}	単位表面積あたりの気体生成速度	330 μmol/h m^{-2}（**4.1**）

単位表面積当たりの気体生成速度で比較すると，本研究で作製した TiO_2 結晶化ガラスが既存材料に比べ約 4 倍の活性を有していることが分かった。この比較は表面積のみを考慮した比較であり実際にそこに含まれる TiO_2 の割合などより正確な活性を求めるとさらに高くなると推測され

る。つまり，TiO_2 一分子あたりの活性では結晶化ガラス中に含まれる TiO_2 がはるかに高い触媒活性を有していることが考えられる。しかしながら，この比較のみでも結晶化ガラスが既存材料に引けを取らない活性を有していることは明らかであり，ガラスの持つ「大型材料の作製が容易である」，「必要に応じて材料成形が可能である」といった特徴を利用することもできるため，新規バルク光材料として結晶化ガラスおよびそれから作製される NSC が非常に有望であると言える。

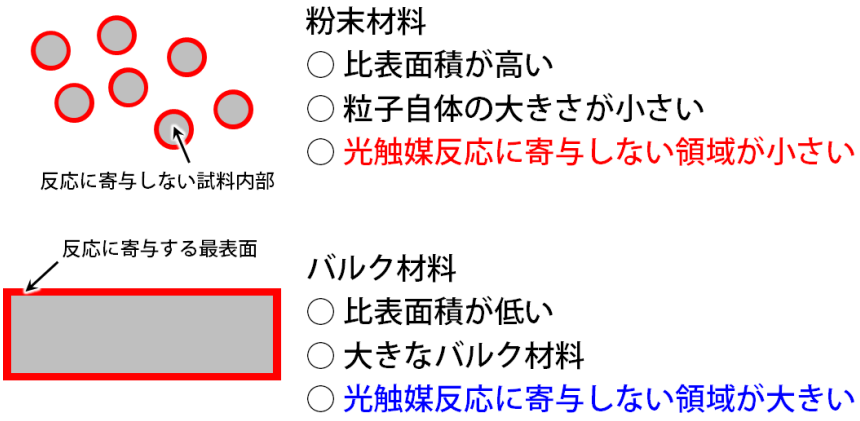


Fig. 4-18　粉末材料とバルク材料の光触媒反応に関わる領域
（赤線が反応に寄与する表面，灰色部はほとんど反応に寄与しない）

4. 7. 小括

本章では第 3 章で作製した TiO_2 結晶化ガラスの光触媒活性を測定し，エッチングによる活性の変化とそれに関する考察および既存材料との比較を行った。その結果，以下の成果を得た。

- 組成 x = 5，熱処理温度 T_{Mid} で作製した TiO_2 結晶化ガラスの光触媒活性はエッチングにより 16 倍の向上を示した。

- 光触媒活性向上は，① エッチングによる比表面積の向上（5.5 倍），② 試料表面への TiO_2 の表出（1.3 倍），③散乱光の有効利用に由来すると考えられる。

- エッチングによる光触媒活性の向上は測定したすべての試料で観測された。この結果はある特別な組成に限らず，すべての結晶化ガラスに対してエッチングが光触媒活性向上のための有効な手段であることを示唆している。

- 既報の結晶化ガラスもしくはガラスを利用した光触媒材料の報告と違い，本結晶化ガラスは Anatase を主相とする材料である点，結晶化時に副相析出が抑制できる点などこれまでにはない特徴を持った光触媒材料である。

- TiO_2 結晶化ガラス（組成 x = 5，熱処理温度 T_{Mid}）の気体生成速度は既存材料 P–25 よりも低い値であったが，表面のみを考慮した単位表面積当たりの気体生成速度は既存材料のそれより 4 倍の値を示した。

- ガラスの持つ大型化が容易である点や加工性を考慮すると，結晶化ガラスは新規バルク材料として非常に有望な材料であると言える。

これらの成果は，現在の光触媒研究に対し大きなインパクトを与え得るものであると考えられ，英文雑誌において報告した。[16] また，これまでに粉末光触媒材料で提案された活性を上昇させる手法を結晶化ガラスに対して適用することができれば，より高活性なバルク光触媒の作製が可能であると考えられる。次章では特に欠陥に注目し材料作製および触媒活性評価を行う。

4. 8. 参考文献

1) 橋本和仁，大谷文章，工藤明彦 編,「光触媒　基礎・材料開発・応用」，NTS（2005）
2) 高機能光触媒創製と応用技術研究会 編,
「高機能な酸化チタン光触媒～環境浄化・材料開発から規格化・標準化まで～」，NTS（2004）
3) G. Tian, H. Fu, L. Jing, B. Xin, and K. Pan, J. Phys. Chem. C, **112**, 3083 (2008).
4) J. Dua, G. Zhaoa, Y. Shia, H.Yanga, Y. Lia, G. Zhua, Y. Maoa, R. Sab, and W. Wanga, *Appl. Surf. Sci.*, **273**, 278 (2013).
5) J. Overstone, *J. Mater. Sci.*, **36**, 1325 (2001).
6) 藤田哲也 監修，河田聡 編,「新しい光学顕微鏡《第一巻》レーザ顕微鏡の理論と実際」，学際企画（1995）
7) 藤田哲也 監修，石川春律，高松哲郎 編,「新しい光学顕微鏡《第二巻》共焦点レーザ顕微鏡の医学・生物学への応用」，学際企画（1995）
8) W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 912 (2000).
9) V. Swamy, A. Kuznetsov, L.S. Dubrovinsky, R.A. Caruso, D.G. Shchukin, and B.C. Muddle, *Phys. Rev. B.*, **71**, 184302 (2005).
10) J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, and C. Li, *J. Phys Chem. B*, **110**, 927 (2006).
11) T. Yazawa, F. Machida, K. Oki, A. Mineshige, and M. Kobune, *Ceram. Int.*, **35**, 1693 (2009).
12) T. Yazawa, F. Machida, N. Kubo, and T. Jin, *Ceram. Int.*, **35**, 3321 (2009).
13) F. Machida, Y. Daiko, A. Mineshige, M. Kobune, N. Toyoda, I. Yamada, and T. Yazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 461 (2010).
14) T.A. Gad-Allah and F.H. Margha, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 4096 (2012).
15) 作花済夫，伊藤節郎，幸塚広光，肥塚隆保，田部勢津久，平尾一之，由水常雄，和田正道編,「ガラスの百科事典」，朝倉書店（2007）
16) K. Yoshida, Y. Takahashi, R. Ihara, N. Terakado, T. Fujiwara, H. Kato, and M. Kakihana, *APL Mater.*, **2**, 106103 (2014).

第 5 章　欠陥導入による触媒活性向上の試み

5. 1. 光触媒と欠陥 [1)]

理想的な結晶は，ある原子集団から成る単位構造が 3 次元的に並進秩序を保ちながら空間的に凝集している物質である。並進秩序は 3 つの独立なベクトル $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ と整数 l, m, n を使って 3 次元空間内の無限の点列で表される（Eq. 5-1）。

$$\boldsymbol{r}_{lmn} = l\boldsymbol{a} + m\boldsymbol{b} + n\boldsymbol{c} \tag{5-1}$$

このような結晶を仮想的に完全結晶と言う。仮想的というのは現実には様々な不完全が存在するためである。

まず，結晶中には必ず不純物が存在し，最も純度が良いとされる Si 結晶でも不純物濃度は 10^{-9} 程度あるが，1 mol の原子数が 6×10^{23} 個であるため不純物としては 1 mol の Si 結晶（14 g）あたり 6×10^{14} 個も存在することになる。しかしながら，通常この不純物は結晶欠陥には含まれず，不純物の存在と無関係に存在する欠陥を総称して，結晶欠陥（格子欠陥）という。結晶欠陥は，その広がりに応じて 0 次元から 3 次元の欠陥が存在する。本研究で注目した結晶欠陥は 0 次元欠陥に相当する「点欠陥」である。点欠陥は原子 1 個もしくは数個の大きさの欠陥のことを言う。Fig. 5-1 に様々な点欠陥を 2 次元格子を用いて表現した模式図を示す。最も基本的な点欠陥は格子位置にあるべき原子が 1 個抜けた状態である空孔と，正規の格子位置ではないところに原子が入った状態を表す（自己）格子間原子である。これら点欠陥には，種類に応じて熱平衡濃度が存在すると考えられているが，その温度における熱平衡濃度よりはるかに多量の点欠陥が結晶中に存在する非平衡状態が実現することがある。例えば，熱平衡濃度の高い高温の状態から結晶を急冷することで，低温でも多量の点欠陥を含む状態を得ることができる。また，結晶を塑性変形し

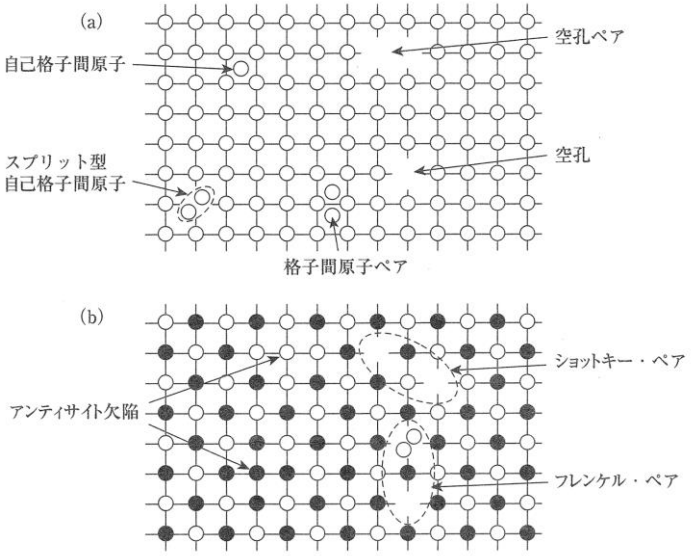


Fig. 5-1　点欠陥の種類 [1)]

(a) 単一元素からなる結晶の場合，(b) 2 種類の元素から成る結晶の場合

たり，高エネルギー粒子を結晶中に打ち込むことによっても過剰の点欠陥が生成される。特に後者の手法は点欠陥の導入法として積極的に利用されている方法である。

光触媒研究において，この欠陥はどのように扱われているだろうか。光励起によって生成した電子と正孔が光触媒反応を誘起するためには，材料の表面までこれらキャリアが移動する必要がある。その時に重要となる材料の特性が「結晶性」,「粒子径」と「欠陥量」になる。[2] 特に欠陥は励起キャリアのトラップサイトや再結合中心となり，光触媒活性の低下をもたらすと考えられる（Fig. 5-2）。そのため，光触媒として結晶を利用する上ではできる限り欠陥量を減らし，効率的に励起キャリアを光触媒反応に利用しなければならないというのが従来の考え方であった。しかし，近年の光触媒研究ではこの欠陥を利用して高活性な光触媒材料を作製する報告がなされている。

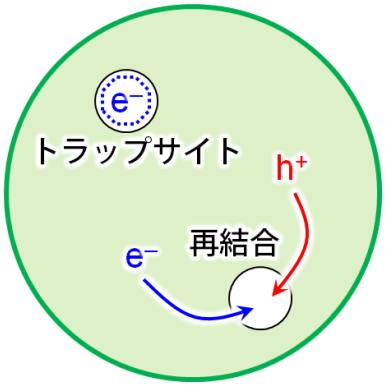


Fig. 5-2　欠陥（〇部分）による励起キャリアのトラップと再結合

5. 2. TiO_2 の欠陥と光触媒活性

不定比性を有する TiO_2 では，酸化もしくは還元される際に点欠陥が生成することがある。代表的な欠陥には以下のものがある。[3]

① 酸素空孔 V_O：格子点に酸素が存在しない。
② チタン空孔 V_{Ti}：格子点にチタンが存在しない。
③ 格子間チタン Ti_i：格子間にチタンが存在する。
④ 過剰電子 Ti^{3+}：Ti^{4+}が電子を捕獲し Ti^{3+}として存在する。
⑤ 電子欠損 O^-：O^{2-}から電子が失われ O^-として存在する。

これらの欠陥について，その他の欠陥と合わせ 2 次元格子を用いて表したものを Fig. 5-3 に示す。これらの欠陥は光反応性と密接にかかわる要素であり，欠陥化学は光触媒活性を向上させる上で欠かせない要素であると考えられている。本研究では特に Ti^{3+} とそれに伴い生成される酸素空孔に注目した。

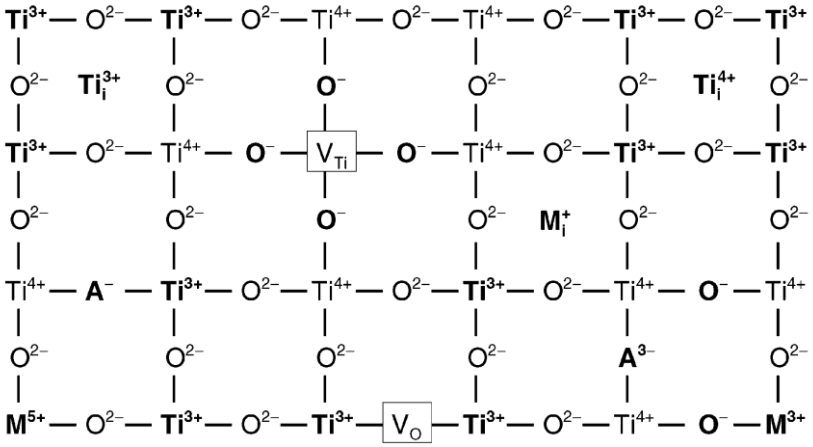


Fig. 5-3　TiO_2 結晶中に存在しうる欠陥の種類 [3)]

TiO_2 中に存在する酸素空孔は伝導帯よりも少し浅い位置にバンドを形成することが分かっている。[4)] この準位は欠陥量が増大することで伝導帯との重なり合いを持つようになる。そうした場合，この準位に電子がトラップされるとその電子が伝導帯へ移動することが可能となるため，伝導帯中の電子濃度が増えることに繋がる。それにより，TiO_2 の電気伝導が上昇することに繋がると考えられる。[3)] 酸素空孔が TiO_2 粒子内部に存在するとこの準位は光触媒活性を低下させる作用を持ってしまう（試料表面まで励起電子が到達できない）ため，内部への酸素空孔の生成は抑制するべきである。しかし，試料表面付近に酸素空孔が存在し，欠陥準位が形成されると逆に励起電子を保持する保管庫としての役割を担うため，結果として触媒反応に電子が多く利用でき活性上昇につながると考えられる（Fig. 5-4）。過去の報告においても一度大気雰囲気中で熱処理を施し，欠陥を可能な限り除去した TiO_2 粉末に対して還元処理を行うことで表面に酸素空孔（それに伴う Ti^{3+}）を形成させ 2 倍の活性上昇を観測したものが存在する（Fig. 5-5）。[5)] このように，内部に存在する欠陥は励起キャリアの再結合点やトラップとして働き触媒活性低下の原因になるが，表面付近に存在する欠陥を利用することで活性向上が期待できる。この手法を結晶化ガラスにも適用することができれば，より高活性なバルク光触媒の作製が可能になると考えられる。

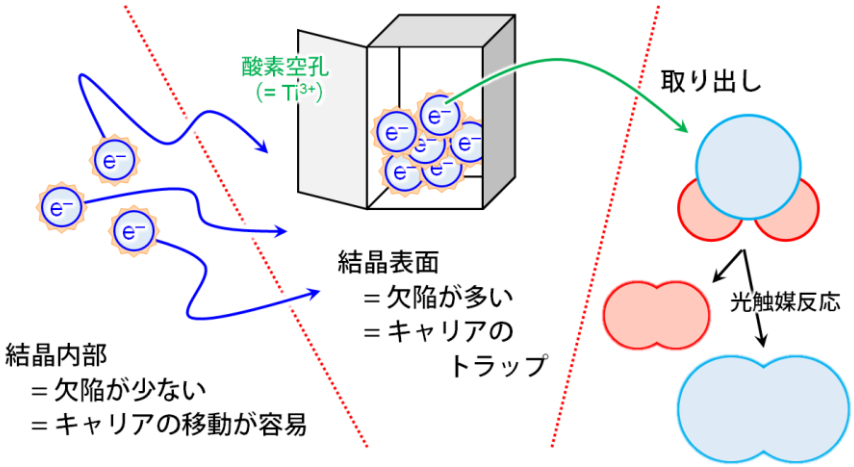


Fig. 5-4　欠陥によるキャリア保管庫のイメージ図

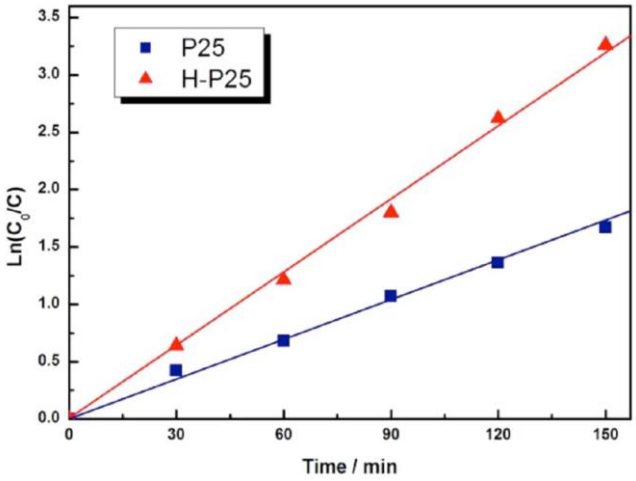


Fig. 5-5　欠陥生成による触媒活性の向上 [5)]
（P25：欠陥のない試料，H-P25：欠陥を含む試料）

5. 3. 結晶化ガラスと欠陥

TiO_2 粉末などに酸素空孔を導入する場合，還元雰囲気中で熱処理を行うことによって欠陥を導入している。還元雰囲気下では酸素が脱離しやすい状態であるため，ある程度の温度で TiO_2 を熱処理することで格子中の酸素が脱離し，酸素空孔が形成される。[4)] また，それと同時に脱離した酸素の隣に存在した Ti^{4+} が残った電子を持つことで Ti^{3+} になる（Fig. 5-6）。

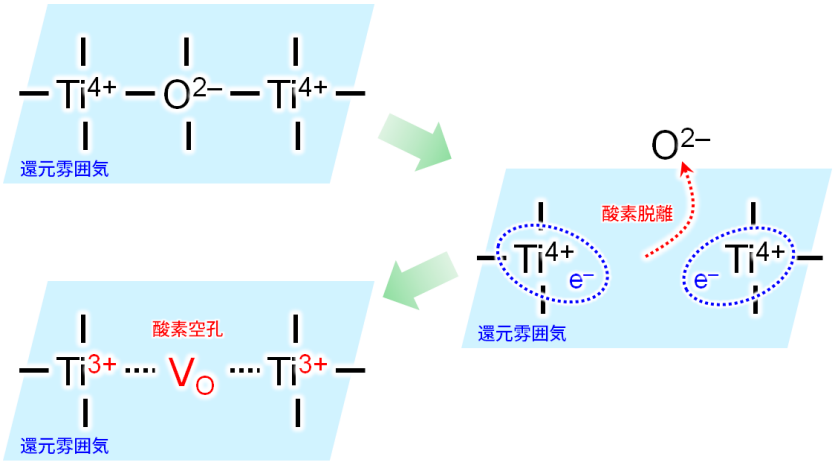


Fig. 5-6　酸素空孔および Ti^{3+} 生成の過程

これと同様に，還元雰囲気下で試料を作製することでガラスおよび結晶化ガラスに対して酸素空孔を導入することは可能である。しかし，雰囲気制御よりも簡便な方法が存在する。通常，ガラス試料を作製するためには原料粉末を溶融するために 1300℃ 以上の高温で溶融する必要がある。この高温での溶融は酸素が脱離しやすい環境となっており，大気雰囲気中でも還元雰囲気下と同様の状態でガラス試料を作製することができる。溶融温度がより高くなるほどより還元雰囲

気に近づき価数変化しやすい元素に大きな影響を及ぼすため，Ti を含むガラスでは Ti^{3+}が生成しやすくなる。また，同じ溶融温度でもより多くの Ti を含むガラス系は Ti^{3+}の生成量が多くなる。Ti^{3+}がガラス中に存在すると，光吸収によってガラスが黒色を呈する（Fig. 5-7）。[6] これは，酸素が脱離した後に残される不対電子が遷移金属の d 軌道にトラップされるためと考えられている。[7] この光吸収は Ti^{3+}量が増加すると強く表れる。Fig. 5-8 は $25BaO - xTiO_2 - (75 - x)SiO_2$ 系（x = 0 – 55）の前駆体ガラス外観であり，[8] 確かに TiO_2 含有量が増えるにつれて試料の着色が強くなっていることが分かる。この光吸収は Ti の d 軌道における $^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移に帰属される。[11]

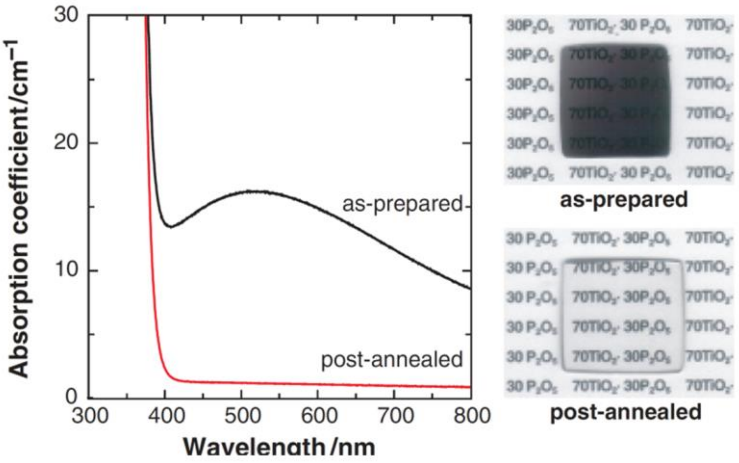


Fig. 5-7　リン酸塩ガラス中の Ti^{3+}による着色と熱処理による着色緩和 [6]
前駆体ガラス（as-prepared）で見られる着色は熱処理後（post-annealed）に緩和している

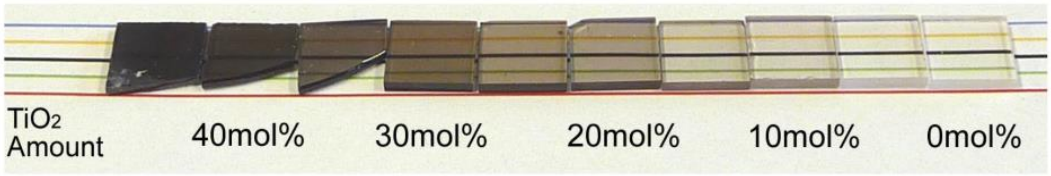


Fig. 5-8　　TiO_2 含有量の増加に伴う $BaO - TiO_2 - SiO_2$ 系ガラスの着色変化 [8]

本研究で調査している TBZA 系ガラスにおいても，TiO_2 がガラス組成として含まれているため高温での溶融もしくは TiO_2 含有量の増加によって Ti^{3+}の生成とそれに伴う酸素空孔の形成が多くなると推測される。つまり，欠陥導入による光触媒活性の向上が見込めるガラス系であると言える。しかしながら，欠陥導入の手法である高温溶融と TiO_2 を多量に含むガラスの作製は TBZA 系ガラスでは難しい。前者に関しては，ガラス形成酸化物として B_2O_3 を利用しているためである。B_2O_3 は融点が非常に低いため高温で溶融してしまうと揮発現象が発生し，ガラス組成にズレが生じる。これまでに作製したガラスは作製時に白金蓋を用いて B_2O_3 の揮発を抑制していたが，完全には抑制することはできない。よって，今まで以上の高温（1300°C 以上）でガラスを作製することが難しい。後者の TiO_2 含有量に関しては，TBZA 系ガラスで含有できる TiO_2 量の上限に近くさらに TiO_2 量を増加させるとガラス自体が作製できない。以上のように，上記 2 つの手法では TBZA 系ガラス中の Ti^{3+}の量を増加させることは不可能である。そこで，本研究では還元剤を

利用したガラスの作製を試みた。

ガラス作製時に利用される還元剤に炭素（C）がある。炭素はガラスの副原料に分類され強力な還元性を必要とする場合に用いられる。[9] 工業的には赤外線吸収ガラスの生産工程で Fe^{3+}をFe^{2+}に還元するために使われる。[10] また，$BaO - TiO_2 - GeO_2$ 系ガラスを用いた研究において，炭素を加え低温で溶融したガラスと炭素を加えずに高温で溶融したガラスの吸収係数から，炭素による還元効果を確認している（Fig. 5-9）。[11] よって，本章では炭素を使用したガラス作製を行い，結晶化ガラス中に存在する欠陥量の制御およびそれによる光触媒活性への影響を調査する。

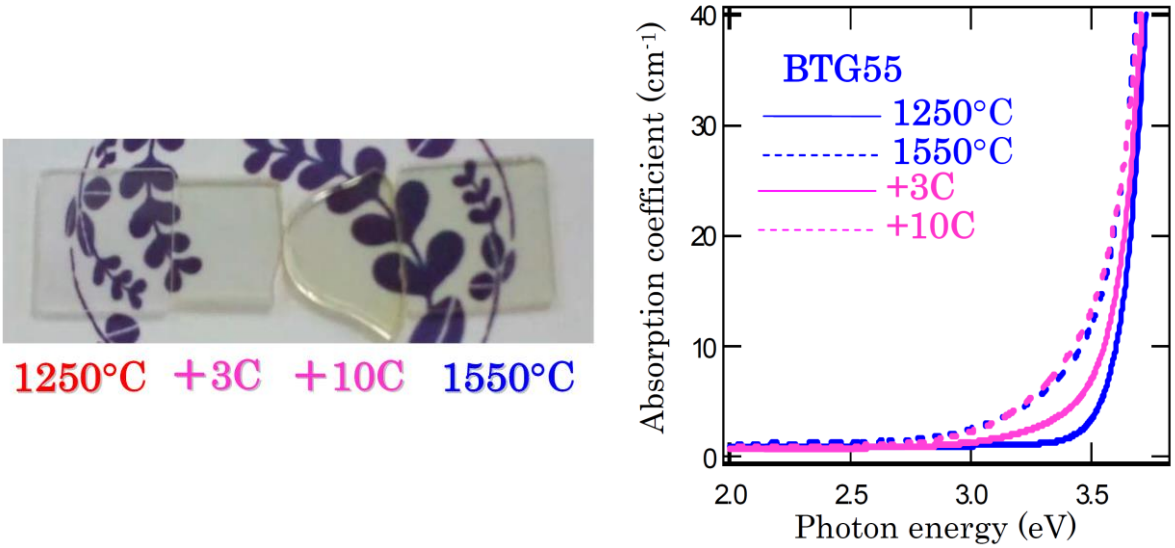


Fig. 5-9　炭素を添加し作製した $BaO - TiO_2 - GeO_2$ 系ガラス（左）と光吸収スペクトル（右）[11]
（左 3 つが 1250°C 溶融での作製）

5. 4. 実験方法

5. 4. 1. 炭素添加による還元雰囲気中でのガラス作製

炭素を使った強力な還元雰囲気中でガラスを作製する場合，白金坩堝を使用することができない。そのため，Al_2O_3 製の坩堝を使用することとなるがこの場合にはガラス融液中への Al_2O_3 の混入を考慮しなければならない。融液の成分（ガラス組成）によって混入量は異なるが，10 mol% 程度の混入[12] を想定しガラス組成を設計した。また，炭素の添加量を変化させることによりガラス試料中に含まれる Ti^{3+}量の制御を試みた。ガラス試料作製条件を Table 5-1 に示す。炭素以外の原料試薬は第 3 章で使用したものと同一のものである。炭素試薬は高純度化学研究所製の純度 99.9% のものを使用した。ガラス組成は最も高い活性を示した $15TiO_2 - 50B_2O_3 - 25ZnO - 20Al_2O_3 - 5SiO_2$（既存試料と呼ぶ）を基準とし，坩堝からの Al_2O_3 混入を想定しその含有量を調整している。また，熱処理温度に関しても同じ 675°C とし既存試料との比較を行った。

Table 5-2 に本章で使用した物性評価手法を示す。示差熱分析測定，X 線回折に関しては 3. 4. 2.，光触媒活性評価に関しては Table 4-1 と同一装置，条件下で評価を行っている。吸光度測定および電子スピン共鳴法に関しては次節で詳細を説明する。

Table 5-1 作製したガラス組成とその作製条件

ガラス組成	$15TiO_2 - 50B_2O_3 - 25ZnO - 10Al_2O_3 - 5SiO_2 - yC$（$y$ = 0, 5, 10）
溶融条件	1300°C – 40 min.（溶融開始 20 分後に一度撹拌）
熱処理条件	除歪：ガラス転移温度 T_g で 1 時間，結晶化：675°C で 3 時間

Table 5-2 本章で用いた物性評価手法一覧

物性値	評価手法
熱物性	示差熱分析（DTA）
析出結晶相同定	X 線回折（XRD）
吸収係数	吸光度測定
欠陥評価	電子スピン共鳴（ESR）
光触媒活性	水分解による水素生成

5. 4. 2. 欠陥評価手法

本研究ではガラスおよび結晶化ガラス中に含まれる欠陥の同定と解析に試料の吸光度測定と ESR による評価を用いた。それぞれの手法に関しその原理および測定条件を示す。

- **吸光度測定**

ガラスに限らず，全ての物質には光吸収が存在する。光の波長を変化させながら測定することで，その材料がどの波長の光をどれだけ吸収するかを測定する手法が吸光度測定である。Fig. 5-10 に吸光度測定の測定概略図を示す。装置には光検出器が 2 つあり，片方がリファレンス，もう片方がサンプル用の検出器である。試料の吸光度はリファレンス側で検出した光量とサンプル側で検出した光量の差で表される。つまり，サンプル側だけに試料を設置すればその物質の各波長に対する吸光度を求めることができる。しかしながら，光が試料を通過するということは空気中とは異なる物質を通過することになるため，その界面で反射が起こる。そのため，サンプル側にのみ試料を設置した場合には界面による反射を考慮しないデータが測定されてしまう。そのため，その反射補正として，サンプルと同じ物質で厚さの異なる試料をリファレンス側に設置することで，反射による吸光度への影響をキャンセルすることができ正味の吸光度を求めることができる。本ガラス系に対する評価でもこのようにして反射補正を行った。また，組成間で比較するために Eq. 5-2 から求められる吸収係数αを求めた。式中で，A は吸光度であり，x は光の通過距離を表す。

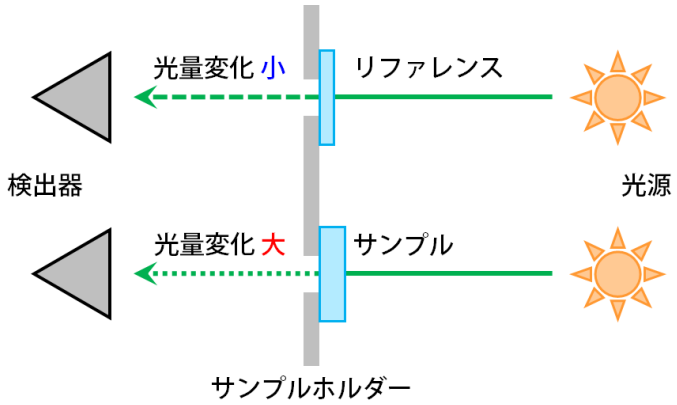


Fig. 5-10　光吸収測定の装置概略図

$$\alpha = \frac{A}{x \log_{10} e} \tag{5-2}$$

Table 5-3 に吸光度測定に使用した装置および測定条件を示す。

Table 5-3 吸光度測定に用いた装置および測定条件

測定装置	UV-3600（SHIMADZU）
測定波長	200 – 800 nm
サンプリングピッチ	0.5 nm
スキャンスピード	低速
スリット幅	1.0 nm

- **電子スピン共鳴**（Electron spin resonance; ESR）[13)]

ESR は不対電子を検出する手法であり，半導体中における欠陥や磁性体の磁化緩和の検査などに利用される。磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を持つ物質に対して外部磁場 $\boldsymbol{H}$ を印加すると相互作用によりエネルギー準位 E に変化が生じる。この相互作用は Eq. 5-3 で表される。

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} \tag{5-3}$$

ここで電子スピンの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu_S}$ を用いて Eq. 5-3 を書き直すと，

$$E = -\boldsymbol{\mu_S} \cdot \boldsymbol{H} = g_e \mu_B \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{H} \tag{5-4}$$

となる。このとき，g_e は g 値と呼ばれる比例係数であり，μ_B はボーア磁子，$\boldsymbol{S}$ はスピン演算子である。$\boldsymbol{H}$ を z 軸方向にとり $\boldsymbol{H} = (0\ 0\ H)$ とすると，

$$E = g_e \mu_B H \boldsymbol{S}_z \tag{5-5}$$

と表せる。$\boldsymbol{S}_z$ はスピンの上向き下向きに対応する ± 1/2 のいずれかの値を持ち，外部磁場を印加した場合には，磁場がない状態（$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{0}$）で縮退していたエネルギー準位が Eq. 5-6 のように分裂

する。この現象はゼーマン分裂と呼ばれる。

$$E = \pm\frac{1}{2} g_e \mu_B H \tag{5-6}$$

ある磁場 H_0 に対する分裂幅は

$$\Delta E = g_e \mu_B H_0 \tag{5-7}$$

と表される。試料中の不対電子は外部からのエネルギーによってこの 2 準位間を遷移することが可能であるため，外部からこの分裂幅に相当するエネルギー $h\nu$ を有する光を照射すると次の条件を満たして共鳴が生じ不対電子の検出が可能になる。

$$h\nu = g_e \mu_B H_0 \tag{5-8}$$

Fig. 5-11 に ESR の測定原理を示す。g 値は不対電子が置かれた環境に依存して異なる値をとるため，この値を調べることで欠陥種の同定が可能である。測定には日本電子製 JES-FA を用い，入射光として X バンド（9.5 GHz）のマイクロ波を使用した。また，測定試料は粉末にして石英管に入れ測定を行った。

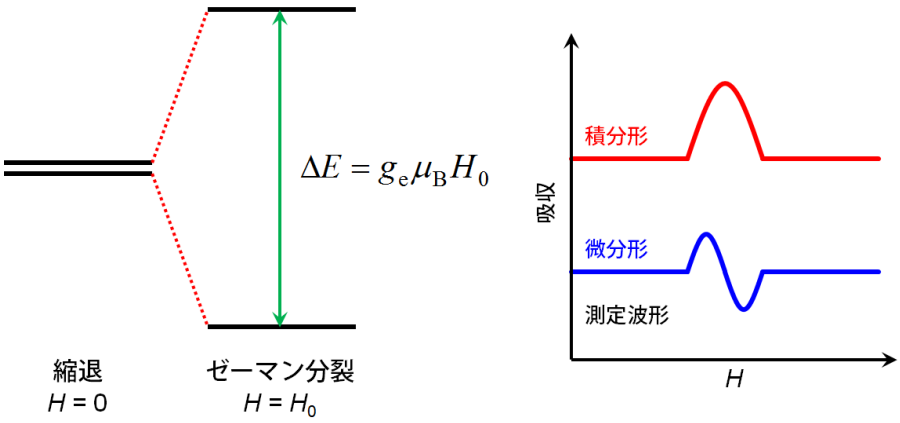


Fig. 5-11　ESR の測定原理および測定結果の模式図

5. 5. 実験結果および考察

5. 5. 1. 前駆体ガラスにおける欠陥評価

Table 5-4 に作製した前駆体ガラス試料の DTA 測定結果を示す。また，合わせて既存試料の熱物性値も記載する。

Table 5-4 作製した前駆体ガラスの熱物性値（単位：℃）

組成 y	T_g	T_x	T_p
既存試料	602	698	709, 750
0	619	710	720, 748
5	613	712	721, 748
10	617	704	714, 749

炭素添加して作製したガラス試料間では熱物性値に大きな変化は見られなかったため，炭素による熱物性への影響はないと考えられる。しかしながら，既存試料の熱物性値とはどの値も 10℃ 程度の違いが見られた。炭素添加による熱物性への影響が見られなかったことから，この違いはガラス溶融時に坩堝から混入する Al_2O_3 量に由来するものであると言える。つまり，作製されたガラス組成が既存試料のそれとは違うものとなってしまったためであると推察される。この熱物性値の違いが結晶化後の析出結晶相に影響を及ぼすかが重要となる。また，Fig. 5-12 に各前駆体ガラス試料の外観写真を示す。炭素添加量 y が増加するにつれてガラス試料の黒色が強くなっていることが分かる。5. 3. で述べたようにこの黒着色は Ti^{3+}に由来するものであると考えられる。よってこれら前駆体ガラスの光吸収スペクトルおよび ESR 測定を行い，欠陥種の同定および比較を行った。

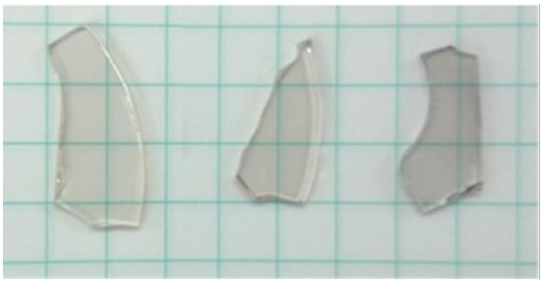


Fig. 5-12　作製した前駆体ガラスの外観（y = 0, 5, 10）

Fig. 5-13 に前駆体ガラスの光吸収スペクトルを示す。作製したガラスの内，組成 y = 10 のものは 500 nm 付近に他の試料では見られないピークが観測された。このピークは Fig. 5-7 で示した Ti^{3+}を含有するリン酸塩系ガラスの光吸収スペクトルと酷似しているため，y = 10 で出現した吸収ピークは Ti^{3+}に由来するものであると考えられる。しかし，光吸収スペクトルのみでは欠陥同定が確実に行えないため，ESR 測定をすることにより欠陥種の同定と欠陥量の比較を試みた。

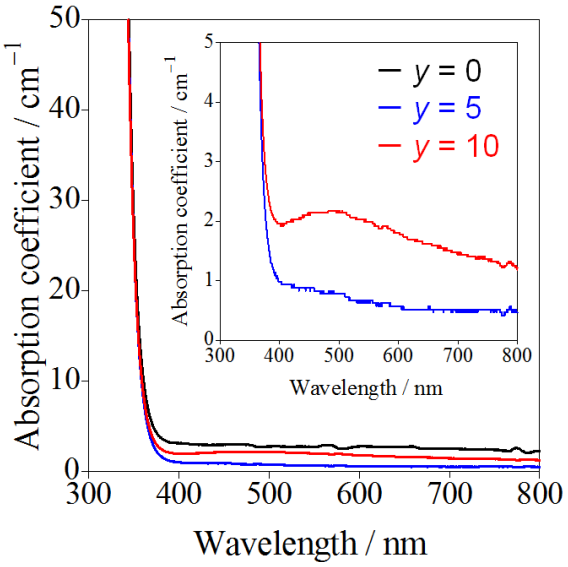


Fig. 5-13　前駆体ガラスの光吸収スペクトル

Fig. 5-14 に各前駆体ガラスの ESR スペクトルを示す。測定した ESR スペクトルは比較をするために g 値（g – factor）が 2.00 付近のシグナル（Fig. 5-14 中の〇印）で規格化を行っている。観測された ESR スペクトルには g = 1.94 付近に非常に大きなシグナルが観測された。このシグナルは過去の報告から Ti^{3+}であることが分かっており，この結果は前駆体ガラス中に Ti^{3+}が存在することを示している。また炭素添加量 y が増加するにつれ，シグナル強度が強くなっており炭素添加によって Ti^{3+}の生成量が増加していることが示唆された。g = 2.00 付近のシグナルに関しては Si や Zn に関するものがこのシグナル近辺に複数存在するため，ここでは議論しない。Ti^{3+}生成量の組成依存性を調査するために得られたシグナルを積分し，ガウシアンによりフィッティングをすることで Ti^{3+}に帰属されるピークの面積強度 A と g = 2.00 付近のシグナルの面積強度 B を計算した。その後，A の B に対する相対面積強度 A / B を計算し，組成に対してプロットした。その結果を Fig. 5-15 に示す。Ti^{3+}に由来するシグナルの相対強度は炭素添加量に対して線型的な変化を見せた。この結果により，炭素添加量によってガラス試料に含まれる欠陥量の制御が可能であり，触媒活性に対して最適化が容易であることが示唆される。

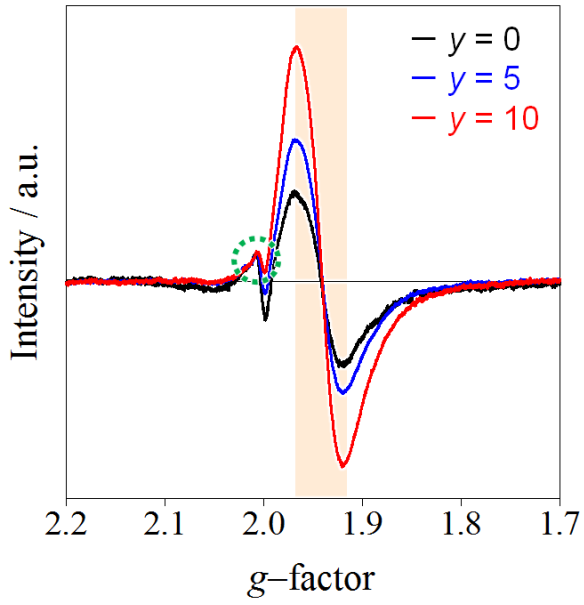


Fig. 5-14　前駆体ガラスの ESR スペクトル

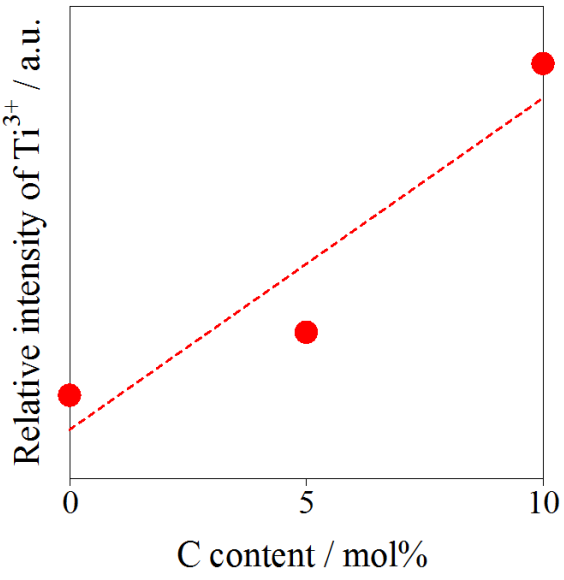


Fig. 5-15　Ti^{3+}シグナルの相対強度変化

5. 5. 2. 結晶化ガラスにおける欠陥評価

Ti^{3+}含有量の異なる前駆体ガラスを，既存試料と同じ熱処理温度である 675℃ の電気炉で 3 時間熱処理し析出した結晶相について調査した。初めに，結晶化ガラス試料の外観を Fig. 5-16 に示す。

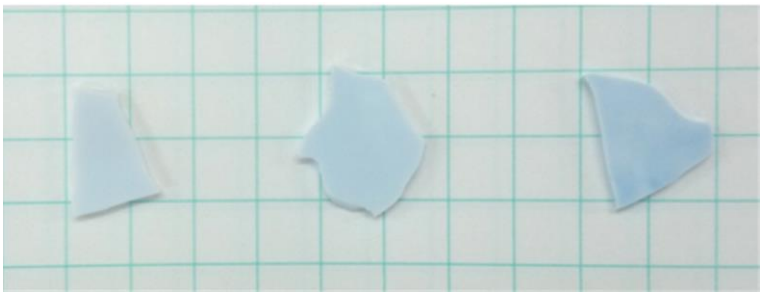


Fig. 5-16　結晶化ガラス試料の外観（左から y = 0, 5, 10）

作製した結晶化ガラス試料は，炭素添加量の増加に伴い強い青着色を呈した。この青着色は TiO_2 結晶に欠陥が含まれる場合に見られる現象であり，これまでにも Blue TiO_2 として，可視光吸収があるためそれによる可視光応答可能な TiO_2 光触媒に関する報告が存在する。[14] このことから，本結晶化ガラスにおいても結晶化した TiO_2 中に欠陥が含まれており，その欠陥量は炭素添加が多いほど増加するものと考えられる。そのため，TiO_2 への欠陥導入による光触媒活性への効果がこれら試料により調査可能であると言える。しかしながら，第 4 章で議論したように結晶化ガラス中に析出した結晶相（Anatase もしくは Rutile）により光触媒活性が変化するため，炭素を添加して作製した結晶化ガラス中に析出した結晶相の XRD による同定を試みた。その結果を既存試料の XRD パターンも含めて Fig. 5-17 に示す。炭素添加量によって XRD パターンに大きな変化はなく Anatase が主相として析出していることを確認した。また，既存試料の XRD パターンとの違いもほとんどなく炭素添加による析出結晶相への影響は見られなかった。よって，これは析出結晶相を変化させずに欠陥のみを制御した結晶化ガラスが作製できることを示す結果である。

結晶化によって前駆体ガラス中に存在した欠陥量がどの程度変化したかを ESR によって評価した。Fig. 5-18 に結晶化ガラスの ESR スペクトルを，Fig. 5-19 にシグナルの相対強度の組成依存性を示す。どの組成においても結晶化によって ESR のシグナル強度がおよそ半分に減少していることが分かり，欠陥量も半分程度になっているものと考えられる。実際，面積強度比 A / B を計算してプロットしたところ，ESR で予測されたとおり面積強度比は半分になっていた（Fig. 5-19）。また，結晶化後の試料内部は試料表面よりも青着色が強かったため（y = 10 が特に顕著であった），表面から数十μm の領域が熱処理時に大気中から酸素得て欠陥を補償したものと考えられる（Fig. 5-20）。析出相は炭素添加による変化は見られなかったため，欠陥量だけを変化させた TiO_2 結晶化ガラスの作製に成功したと言え，これら試料を活用することで光触媒結晶化ガラスにおける欠陥の影響を議論できるものと考えられる。

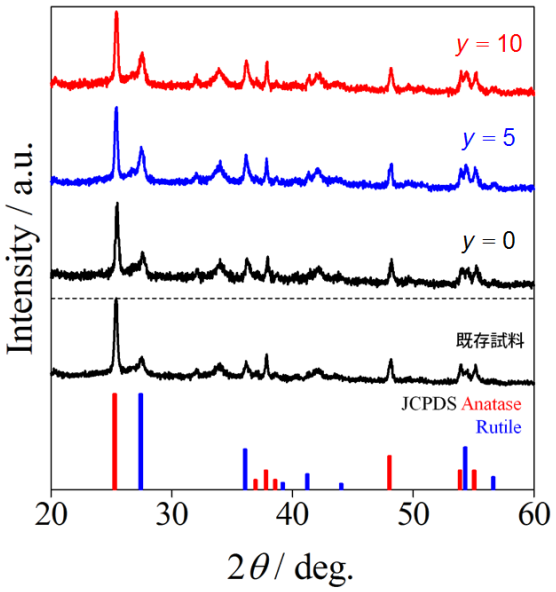


Fig. 5-17 炭素を添加して作製した結晶化ガラスおよび既存試料の XRD パターン

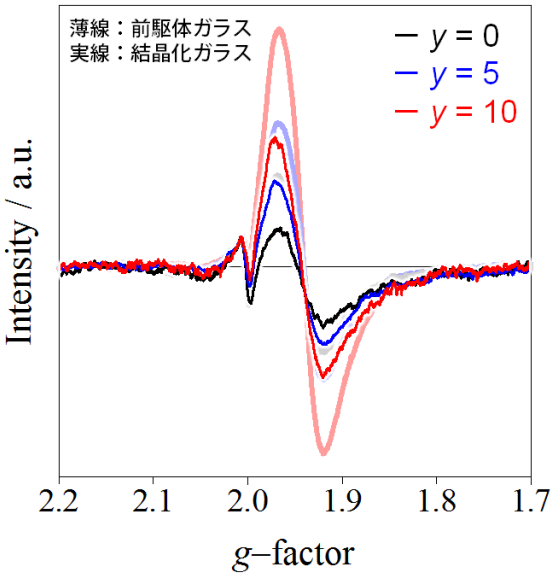


Fig. 5-18　結晶化ガラスの ESR スペクトルと前駆体ガラスとの比較

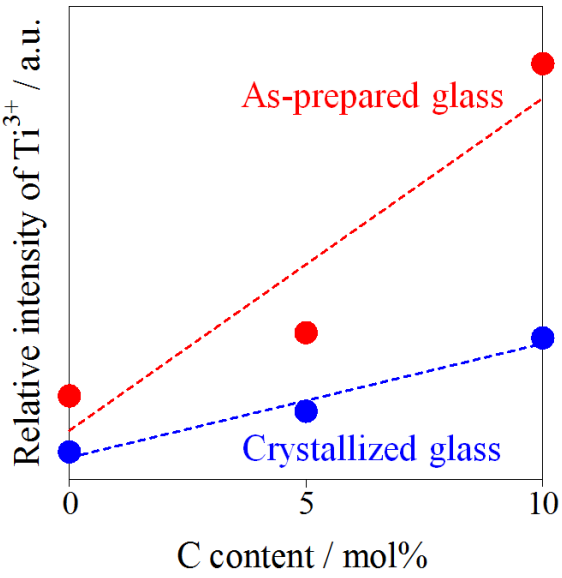


Fig. 5-19　前駆体および結晶化ガラスにおける Ti^{3+} シグナルの面積強度

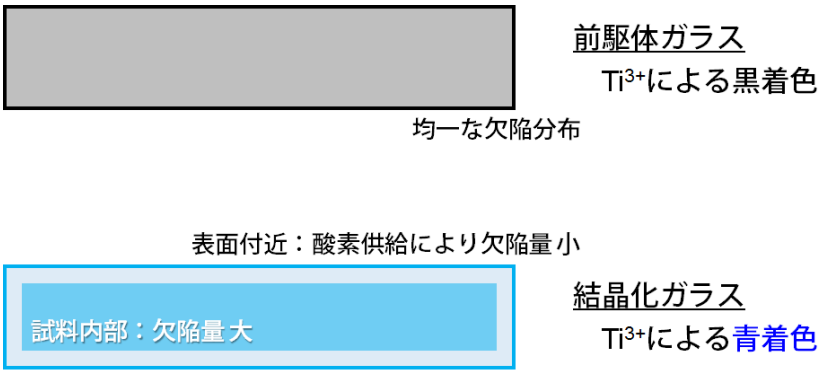


Fig. 5-20　前駆体ガラスと結晶化ガラス中の欠陥分布

5. 5. 3. 欠陥導入による光触媒活性への影響

前節において，析出結晶を変化させることなく欠陥量のみを変化させた TiO_2 結晶化ガラスの作製に成功した。そのため，これら試料の光触媒活性を調査することで光触媒活性に対する欠陥の影響を見ることが可能である。そこで，炭素を添加せずに作製した試料（組成 $y = 0$）と炭素を添加して作製した試料（組成 $y = 10$）のエッチング前後における光触媒能を測定し，欠陥による影響を調査した。4. 3. で論じたように結晶化ガラスで光触媒活性を測定する場合には，可能な限り大きな試料を用意する必要があり，本実験ではガラス作製工程の都合上 2.8 mm × 2.8 mm × 1 mm の試料を作製した（Fig. 5-21）。

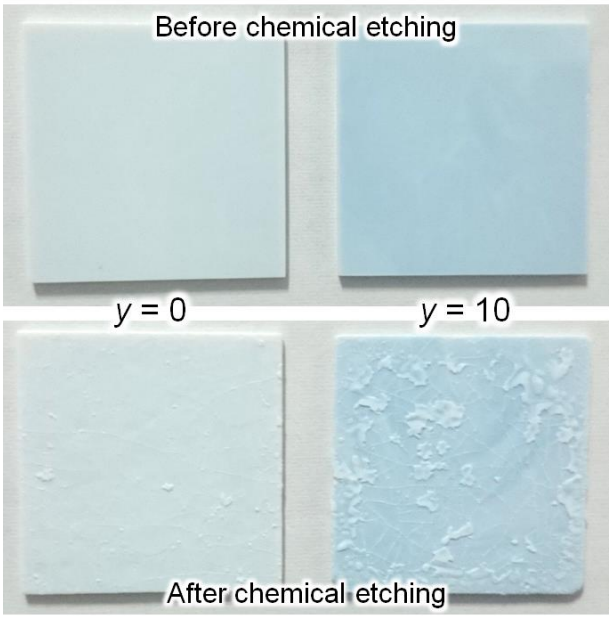


Fig. 5-21　光触媒活性評価に使用した結晶化ガラス試料および NSC 試料

作製した結晶化ガラス試料を比較すると，炭素添加量が多い試料（y = 10）の青着色が強く，試料全体がほぼ均一に着色している。また，両試料ともエッチングにより表面に凹凸が形成されておりこれまでに作製した試料と同様に NSC の作製に成功した。この 4 試料を用いて水からの水素生成を行い，気体生成速度を算出した。4 試料を用いて水分解を行った場合における水素生成量の経時変化を Fig. 5-22 に，気体生成速度を Table 5-5 に示す。

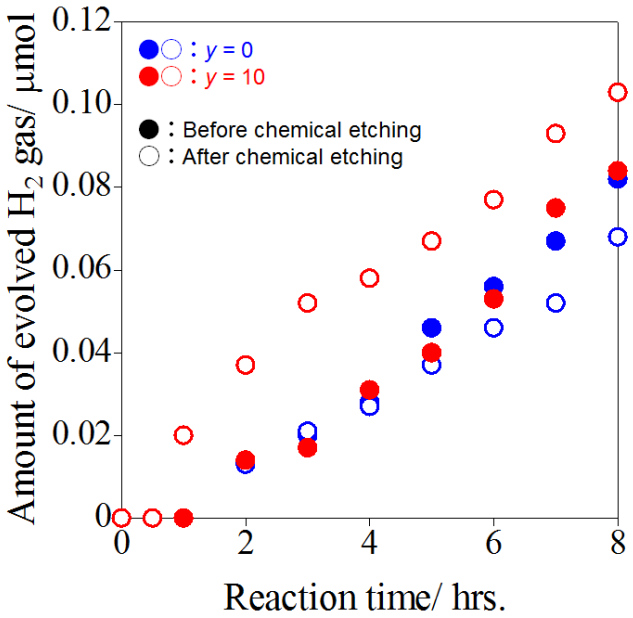


Fig. 5-22　炭素添加および未添加試料の光触媒反応による水からの水素生成

Table 5-5 炭素添加および未添加試料の気体生成速度（μmol/h）

組成 y	Before etching	After etching
0	0.012	0.010
10	0.015	0.012

炭素を添加して作製した試料は，未添加の試料と比較してエッチング前後どちらの場合でも高い生成速度を示した。その差は非常に僅かなものであるが優位なものとすると，欠陥導入によって触媒活性が向上した可能性がある。同組成間で比較した場合には，エッチングによって生成速度の低下が見られた。第 4 章の結果では，エッチングを施すことによって比表面積が上昇し，加えて表面に TiO_2 が表出することで活性の向上がもたらされていることが考えられ，今回作製した試料に対しても同様の効果が期待できるが第 4 章とは真逆の結果となっている。この点に関してはエッチング前後の試料の分析を行うことで詳細な調査を行う必要性がある。さらに組成 y = 10 において，エッチング後の試料の生成速度はエッチング前と比較して低下したものの，発生した水素量自体はエッチング前（0.08 μmol）よりも多く（0.10 μmol）なっている。この点に関しても詳細を調査することが必要と考えられる。一つの可能性として，「欠陥導入によって可視光吸収を示すこと」と「エッチングによって表面の TiO_2 が増加したこと」による影響が考えられる。欠陥導入によって青着色した TiO_2 は可視光を吸収して光触媒反応を誘起することが可能であるため，[16] 測定前に蛍光灯や自然光を吸収し生成した励起電子がある程度トラップされたまま保持され，紫外光照射による刺激によって伝導帯へ移動，紫外光照射によって生成した励起電子と合わせ光触媒反応を誘起することで，絶対量の増加につながったと考えられる（Fig. 5-23）。つまり，反応初期に寄与する電子数が TiO_2 の表出によりエッチング前と比較して多くなったため，絶対量の増加に繋がったと推測される。その後の反応では紫外光励起によって生成した電子のみが光触媒反応に寄与するため，生成速度には大きな変化が見られなかったと考えられる。

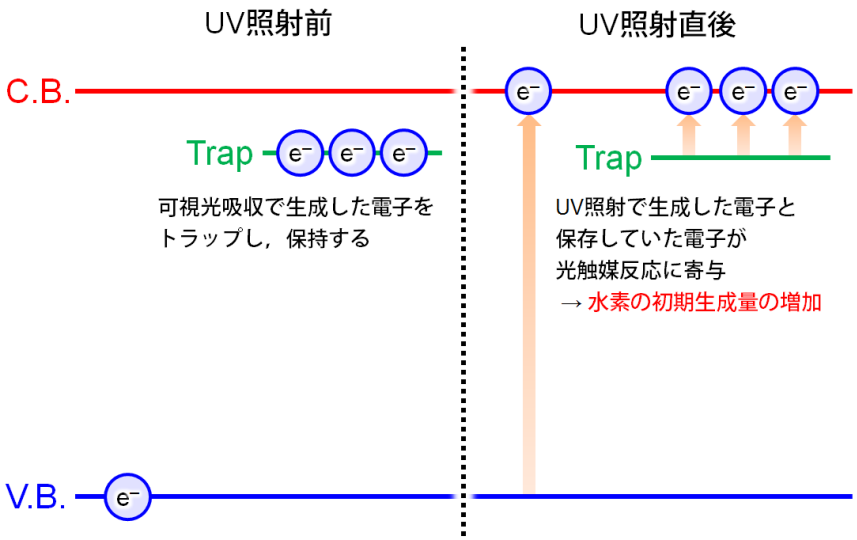


Fig. 5-23　可視光励起により生成した電子のトラップと水素の初期生成量増加

5. 6. 欠陥導入における結晶化ガラスの優位性

これまでに得られた結果より，光触媒結晶化ガラスに欠陥を意図的に導入することで触媒活性の向上を図ることが可能であることが分かった。しかしながら，本来安定な状態である材料中に欠陥を導入することになるため材料開発の点から考えると欠陥を導入しやすい材料であることが望ましい。この点に関して，結晶化ガラスは他の結晶材料よりも優れている材料であると言える。ガラスを熱処理することによって，内部の原子は安定化するために移動し結晶化が起こるが，熱処理温度が低ければ原子は移動しにくく，また高温での熱処理であっても周囲に残存ガラスやその他の結晶が存在するために他の結晶材料（単結晶や多結晶）では見られない特異な結晶化が起こる。例えば，$Li_2Ge_4O_9$ 結晶は固相反応法では作製出来ず，融液もしくはガラスの結晶化でなければ得られない準安定結晶であったが，結晶化ガラスを用いることでその発光特性の調査が可能となった。[15] また，本研究で作製した TBZA ガラスにおいても熱処理によって初めに析出する結晶相は準安定な Anatase 相である。このようにガラスおよび結晶化ガラスは準安定な状態を作ることが容易な材料であるため，欠陥に関しても通常の結晶以上に含有することが可能であると考えられる。Fig. 5-24 に炭素添加せずに作製した TiO_2 結晶化ガラス（組成は第 3 章における組成 x = 5 と同一）と市販されている TiO_2 粉末（日本アエロジル製，AEROXIDE® TiO_2 P 25）の ESR スペクトルを示す。市販されている TiO_2 では欠陥に由来するシグナルは観測されていないが，TiO_2 結晶化ガラスは炭素添加をしていない場合でも既にある程度の欠陥を有していることが分かる。この結果からも結晶化ガラスが欠陥を含有しやすい材料であると言え，欠陥制御が可能な新規光触媒材料として応用が期待できる。

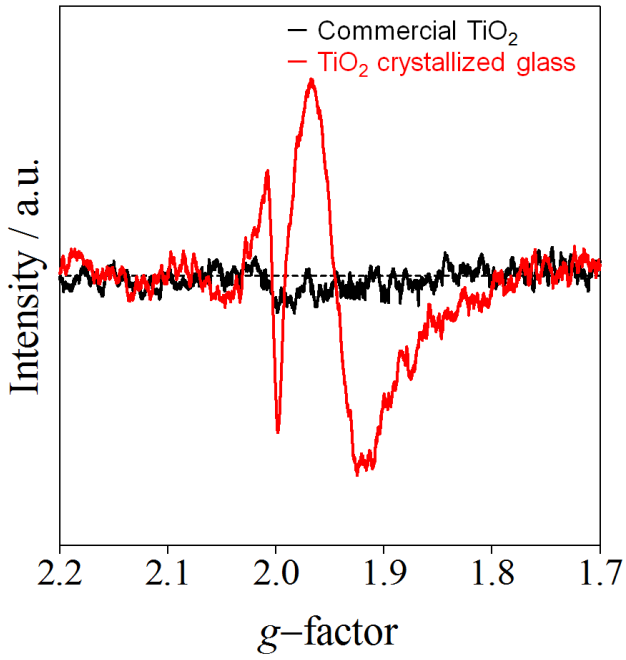


Fig. 5-24　市販されている TiO_2 および TiO_2 結晶化ガラスの ESR スペクトル

5. 7. 小括

本章では光触媒結晶化ガラスのより高活性化を狙い，欠陥導入した試料作製およびそれらの光触媒活性を測定した。得られた成果を以下に記述する。

- 炭素を添加しガラスを作製することで還元雰囲気下でのガラス作製を行い，添加量に伴ったガラスの着色変化を確認した。

- ガラス試料中に生成した欠陥は Ti^{3+}であり，炭素添加量によって欠陥量を制御することが可能であった。

- 結晶化により欠陥量は減少するが，欠陥量自体は前駆体ガラスにおける関係を保っており，TiO_2 中に Ti^{3+}が存在することによる青着色を確認した。

- 炭素添加および未添加試料の光触媒活性を測定し，欠陥に起因すると見られる触媒活性変化を観測した。

以上のようにガラス材料では析出結晶相だけではなく，雰囲気制御によって試料内部に含まれる欠陥量の制御も容易に行うことができる。今回得られた結果は光触媒結晶ガラスにおいても欠陥生成によって触媒活性に対する影響があることを示唆するものであり，より詳細が判明すれば選択的結晶化および化学エッチング（第 3 章）と合わせ高活性なバルク光触媒材料を開発する指針となると考えられる。

5. 8. 参考文献

1) 前田康二，竹内 伸 共著,「結晶欠陥の物理」，裳華房（2011）
2) A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2008).
3) M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak, and J. Nowotny, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5275 (2008).
4) X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y.-J. Xu, *Nanoscale*, **5**, 3601 (2013).
5) X. Jiang, Y. Zhang, J. Jiang, Y. Rong, Y. Wang, Y. Wu, and C.Pan, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 22619 (2012).
6) T. Hashimoto, H. Nasu, and K. Kamiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2521 (2006).
7) T. Hashimoto, S. Niijima, H. Nasu, and K. Kamiya, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, 1193 (2004).
8) 山崎芳樹，東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻，博士論文（2012）
9) 山根正之，安井 至，和田正道，国分可紀，寺井良平，近藤 敦，小川晋永 編,「ガラス光学ハンドブック」，朝倉書店（1999）
10) 作花済夫，伊藤節郎，幸塚広光，肥塚隆保，田部勢津久，平尾一之，由水常雄，和田正道編,「ガラスの百科事典」，朝倉書店（2007）
11) 浜口克己，東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻，修士論文（2011）
12) Y. Takahashi, N. Fujie, M. Osada, H. Masai, R. Ihara, and T. Fujiwara, *J. Appl. Phys.*, **108**, 103519 (2010).
13) 山内 淳 著,「磁気共鳴－ESR：電子スピンの分光学」，サイエンス社（2006）
14) M.S. Hamdy, R. Amrollahi, and G. Mul, *ACS Catal.*, **2**, 2641 (2012).
15) J. Kunitomo, R. Suzuki, Y. Takahashi, T. Miyazaki, N. Terakado, and T. Fujiwara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 725 (2014).

第 6 章　総括

6. 1. 本研究で得られた成果

本研究では結晶化ガラスに対して化学エッチングを施すことにより，表面にナノ構造を有した結晶化ガラス試料である NSC を作製，それを新規バルク光触媒材料として応用することを目指した。以下に各章において得られた成果を記す。

第 2 章　ボレート系結晶化ガラスの耐酸性調整と構造変化

$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$（SBN50）結晶化ガラスは基本組成に対して ZnO や SiO_2 を添加することにより耐酸性の調整が可能となり，特に SiO_2 添加によってエッチング後もバルク体を維持することができていた。本章では，SiO_2 添加によるガラス構造の変化に注目し，ラマン散乱測定を主として研究を行った。その結果，SiO_2 は結晶化処理のための熱処理において結晶形成には関わらず，残存ガラス相として存在し非晶質のネットワークを形成していることがわかり，それがエッチング後のバルク維持のための骨格として働いていたと推測された。また，同様の手法（SiO_2 添加）で他のガラス組成でも耐酸性の調整が行えると考えた。

第 3 章　酸化チタン結晶化ガラスによる選択的結晶化と NSC の作製

代表的な光触媒材料である酸化チタン（TiO_2）を目的結晶とし，結晶化ガラスおよび NSC の作製を試みた。我々のグループで既に報告しているガラス系を用い，それに SiO_2 添加を行うことにより前章で得られた耐酸性の調整を併せて試みた。その結果，このガラス系は熱処理条件およびガラス組成を変化させることにより Anatase もしくは Rutile の選択結晶化が可能であることを見出した。また，エッチングを施すことにより表面に数十 nm の無数の粒子が存在していることを確認し，NSC の作製に成功した。さらに，試料表面に存在している TiO_2 量の増加も確認されたため，エッチングによって試料の光触媒活性が上昇することが推測された。本章で作製されたガラス系はこれまでに光触媒材料として報告されている TiO_2 結晶化ガラスと異なり，Anatase 単相析出する組成でありこのような結晶化ガラスで光触媒材料の作製を試みた報告は初めてである。

第 4 章　NSC 作製による光触媒活性の向上

前章で作製した結晶化ガラスを使い，エッチング前後での光触媒活性の変化および触媒活性の組成依存性について調査を行った。エッチングによって NSC を作製することで，作製したすべての試料について光触媒活性の上昇（最大 16 倍）を確認した。このことから，NSC の作製が結晶化ガラスの持つ光触媒活性を高める有効な手段であることが示された。また，活性向上にはエッチングによる試料の比表面積の上昇，TiO_2 の表出，散乱光の有効利用が大きく関わっていると考えられた。また，活性の組成依存性を調査することにより結晶化ガラスで光触媒を作製する上で重要な点が析出される結晶相とその体積分率であると結論付けた。

第 5 章　欠陥導入による触媒活性向上の試み

光触媒の活性を高める手段として近年流目されているのが表面への欠陥導入である。本章ではこの欠陥に注目し，還元雰囲気下でのガラス作製試料作製とその光触媒活性について調査した。還元雰囲気を作るためにガラス原料に炭素を混ぜて試料を作製したが，それによる熱物性および析出結晶相への影響は見られなかった。また，光吸収スペクトルおよび電子スピン共鳴法によって試料の欠陥を評価したところ目的の欠陥である Ti^{3+}の生成を確認し，またその欠陥量が炭素添加量によって制御可能であることを見出した。結晶化後にも炭素添加量に依存した欠陥量を観測したため，欠陥のみを制御した結晶ガラスの作製に成功した。作製した試料の光触媒活性を測定した結果，欠陥導入よる触媒活性への影響を観測した。測定した活性は炭素添加を行った試料のものが，添加を行わずに作製した試料の活性よりわずかに高い結果となり，これより欠陥量を最適化することによってより高活性な光触媒材料の作製が可能であることが示唆された。

6. 2. 今後の課題と発展性

本研究によって得られた成果は結晶化ガラスおよび NSC の作製がバルク光触媒を作製する上で有効な手段であることを示すものである。しかしながら，触媒活性が向上した原因に関しては 16 倍の活性向上に対して比表面積の上昇が 5.5 倍，TiO_2 の表出量が 1.3 倍となり単純な掛け合わせでも 16 倍を説明できていない。そのため，これら以外の要因（光散乱，TiO_2 以外の相の影響など）を考慮する必要があると考えられる。また，欠陥導入に関しても改善の余地は十分にあり，例えば試料内部の欠陥は必要ではないため，NSC を作製した後に還元処理をするなどして表面のみを還元処理する手法が挙げられる。この手法の方が内部欠陥による励起キャリアの再結合が抑制され，欠陥のキャリア保管庫としての機能を十分に生かした材料が作製できると考えられる。

しかしながら，本研究で最も重要な点は「結晶化ガラスを用いた NSC の作製」であり「TiO_2 結晶化ガラスで新たな光触媒材料を作製した」という点ではない。つまり，本手法を別の光触媒結晶が析出するようなガラス系に適用することができるという点である。4. 4. 2. で既述したように本来 TiO_2 は水素生成にはあまり向かない結晶であるため，より水素生成に適した結晶が析出させるようなガラス系を利用して NSC を作製することでより現実的なバルク光触媒材料となる。さらには，光触媒活性にも結晶面依存性があることを利用するために高い配向性を実現できるガラスの表面結晶化や，透明な光触媒結晶化ガラスを作製することができればこの光触媒結晶化ガラスの応用先が広くなることは間違いないだろう。

6. 3. 研究業績

投稿論文

“Fabrication of $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$-precipitated microstructured ceramics for photocatalytic application”
Kazuki Yoshida, Hirokazu Masai, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, and Takumi Fujiwara
Journal of Ceramic Society of Japan, **119**, 731 (2011).

“Formation of TiO_2 Nanocrystallites in the $TiO_2 – ZnO – B_2O_3 – Al_2O_3$ Glass-ceramics”
Hirokazu Masai, Keisuke Hirakawa, Kazuki Yoshida, Takamichi Miyazaki, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, and Takumi Fujiwara
Journal of American Ceramic Society, **95**, 3138 (2012).

“Fabrication of $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ nanocrystallite-precipitated transparent phosphate glass-ceramics”
H. Masai, R. Shirai, T. Miyazaki, K. Yoshida, T. Fujiwara, Y. Tokuda, and T. Yoko
Journal of the American Ceramic Society, **96**, 3576 (2013)

“^{31}P NMR & IR study on highly water-stable $SrO – BaO – Nb_2O_5 – P_2O_5$ glass and glass-ceramics”
H. Masai, R. Shirai, K. Yoshida, Y. Takahashi, R. Ihara, T. Fujiwara, Y. Tokuda, and T. Yoko
Chemistry Letters, **42**, 1305 (2013)

“Selective crystallization of anatase and rutile by control of heat-treatment conditions and SiO_2 addition in TiO_2-crystallized glass”
K. Yoshida, H. Masai, Y. Takahashi, R. Ihara, T. Fujiwara
Journal of the Ceramic Society of Japan, **121**, 999 (2013)

“Large enhancement of photocatalytic activity by chemical etching of TiO_2 crystallized glass”
Kazuki Yoshida, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, Nobuaki Terakado, Takumi Fujiwara, Hideki Kato, and Masato Kakihana
APL Materials, **2**, 106103 (2014).

国際会議

“Photocatalytic activity and glass structure of $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$-precipitated glass”
Kazuki Yoshida, Hirokazu Masai, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, and Takumi Fujiwara
Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (2012.6.)

“Photocatalytic activity and chemical durability in Sr0.5Ba0.5Nb2O6 crystallized glass”
Kazuki Yoshida, Hirokazu Masai, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, and Takumi Fujiwara
XIII International Conference on the Physics of Non-crystalline Solids (2012.9.)

“Fabrication of TiO_2-crystallized glass for photocatalytic material”
Kazuki Yoshida, Hirokazu Masai, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, and Takumi Fujiwara
23rd International Congress on Glasses (2013.7.)

“Fabrication of titania crystallized glass as novel photocatalytic material”
Kazuki Yoshida, Hirokazu Masai, Yoshihiro Takahashi, Nobuaki Terakado, Takumi Fujiwara, Hideki Kato, and Masato Kakihana
4th RIEC-RLE Meeting on Research Collaboration in Photonics (2014.7.)

“Fabrication of novel bulk photocatalyst by glass crystallization method”
K. Yoshida, H. Masai, Y. Takahashi, R. Ihara, N. Terakado, T. Fujiwara, H. Kato, M. Kakihana
Photocatalysis for Energy (2014.10.)

国内会議

「SBN 結晶化ガラスの光触媒機能調査」
吉田和貴，岩渕直樹，正井博和，高橋儀宏，藤原 巧
日本セラミックス協会 2010 年年会（2010.3.）

「化学エッチングを用いた SBN 析出ガラスの微細構造化」
吉田和貴，井原梨恵，高橋儀宏，正井博和，藤原 巧
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会（2010.9.）

「新規光触媒材料へ向けた結晶化ガラスの微細構造化」
吉田和貴，井原梨恵，高橋儀宏，正井博和，藤原 巧
平成 22 年度日本セラミックス協会東北北海道支部発表研究会（2010.10.）

「SBN50 含有多孔質ガラス作製に向けた組成及び熱処理条件の最適化」
吉田和貴，井原梨恵，高橋儀宏，藤原 巧，正井博和
日本セラミックス協会 2011 年年会（2011.3.）

「化学エッチングを施した SBN50 結晶化ガラスの光照射による水分解」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧
平成 23 年度日本セラミックス協会東北北海道支部発表研究会（2011.10.）

「SBN50 結晶化ガラスの構造と化学的耐久性との相関」
吉田和貴，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧，正井博和
日本セラミックス協会 2012 年年会（2012.3.）

「エッチングを施した SBN50 結晶化ガラスの光触媒反応による水分解の測定」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧
第 59 回応用物理学関係連合講演会（2012.3.）

「$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ 結晶化ガラスの構造解析」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧
2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会（2012.9.）

「光触媒応用に向けたボロシリケート系結晶化ガラスの構造解析」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧
第 51 回セラミックス基礎科学討論会（2013.1.）

「d^0 系酸化物が析出した結晶化ガラスの創製と光触媒応用」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧
The 23rd Meeting on Glasses for Photonics（2013.1.）

「チタニア結晶化ガラスの作製と耐酸性評価」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧
日本セラミックス協会 2013 年年会（2013.3.）

「化学エッチングによる TiO2 結晶化ガラスの光触媒活性向上」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧，加藤英樹，垣花眞人
2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会（2013.9.）

「チタニアナノ結晶化ガラスの光触媒能に対するエッチングの効果」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧，加藤英樹，垣花眞人
日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム（2013.9.）

「前駆体組成が与えるチタニア結晶化ガラスへの影響」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧，加藤英樹，垣花眞人
平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部発表研究会（2013.10.）

“Relationship between glass composition and photocatalytic activity of titania crystallized glass”
Kazuki Yoshida, Hirokazu Masai, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, Takumi Fujiwara, Hideki Kato, and Masato Kakihana
第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会（2013.11.）

「光触媒応用に向けたチタニア結晶化ガラスの作製と評価」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧，加藤英樹，垣花眞人
The 24th Meeting on Glasses for Photonics（2014.2.）

「TiO_2 結晶化ガラスの光触媒特性評価」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，井原梨恵，藤原 巧，加藤英樹，垣花眞人
第 61 回応用物理学会春季学術講演会（2014.3.）

「TiO_2 結晶化ガラス中の欠陥評価」
吉田和貴，正井博和，高橋儀宏，寺門信明，藤原巧，加藤英樹，垣花眞人
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会（2014.9.）

受賞歴

応用物理学会「第 35 回（2013 年秋季）応用物理学会講演奨励賞」
受賞題目：化学エッチングによる TiO_2 結晶化ガラスの光触媒活性向上

日本セラミックス協会東北北海道支部「平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会　優秀発表賞（ポスター）」
受賞題目：前駆体組成が与えるチタニア結晶化ガラスの光触媒能への影響

APL Materials Editor’s Pick 2014
“Large enhancement of photocatalytic activity by chemical etching of TiO_2 crystallized glass”
Kazuki Yoshida, Yoshihiro Takahashi, Rie Ihara, Nobuaki Terakado, Takumi Fujiwara, Hideki Kato, and Masato Kakihana
APL Materials, **2**, 106103 (2014).

謝辞

本研究をおこなうにあたり，多くの方々にご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

藤原巧教授には，研究全般にわたり丁寧なご指導並びにご教授を賜りました。また，日常生活においても様々なご助言を頂き心より感謝申し上げます。

栁原美廣教授，宮﨑 讓教授には本論文の審査にあたり，有益な御指導，御助言を頂きました。大変感謝しております。

東北大学多元物質材料研究所の垣花眞人教授，加藤英樹准教授には本論文で最も重要な実験である光触媒活性の測定に関して，多大なご支援，ご協力をして頂きました。そのご厚意に深く感謝申し上げます。

東北大学工学部・工学研究科技術部技術本部合同分析班の宮崎孝道氏には SEM 測定装置を使用させて頂き，また TEM による詳細な試料観察と解析を行って頂きました。心より感謝いたします。

同分析班の根本真奈氏にはラマン散乱測定装置を使用させていただきました。大変感謝しております。

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻の大兼幹彦准教授には，欠陥評価に用いた ESR 装置を使用させていただきました。ここに感謝申し上げます。

正井博和助教（現京都大学化学研究所無機フォトニクス材料領域所属）には，学会などの機会でお会いした時に研究に関して相談に乗って頂き，有益な御助言を頂きました。また，英語論文などの内容添削をして頂きました。厚く御礼申し上げます。

高橋儀宏准教授，寺門信明助教，井原梨恵前助教には本研究を行うにあたり，ゼミなどで数多くの議論にお付き合いいただき，様々な助言をしてくださいました。深く感謝いたします。

研究室生活においては藤原研究室の皆様のおかげで毎日楽しく過ごすことができました。心より感謝いたします。

最後に，私の学生生活・研究生活を見守り，支えてくださった家族に多大なる感謝を申し上げます。