

氏名	きみじま たけし 君島健之
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成26年3月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)応用化学専攻
学位論文題目	形態および結晶性制御チタン系酸化物光触媒の液相合成と特性評価
指導教員	東北大学教授 村松 淳司
論文審査委員	主査 東北大学教授 村松 淳司 東北大学教授 富重 圭一 東北大学教授 垣花 真人

論文内容要旨

【第1章 序論】

光触媒は光エネルギーを利用して水や有害有機物を分解可能な物質のことで、太陽光と水から水素というクリーンかつ貯蔵可能なエネルギーを生成可能なことから大きな関心を集めている。安価で化学的に安定なチタン系酸化物はその有望な候補の1つである。しかしながら、過去の研究では実用化に十分な活性が得られていない。解決すべき課題は高活性化と可視光応答性の2つである。光触媒の高活性化の指針としては、微粒子化、形態・結晶露出面制御、高結晶化が重要であると考えられている。しかしながら、これまでの光触媒研究では、固相法による粒子合成が中心であり、粒子サイズや形態にばらつきがあることから、これらの研究に関して裏付けとなるデータが乏しく信頼できる指針とはなり得ていない。一方、太陽光を有効に活用可能にするための可視光応答性に関する研究の1つに金属カチオンドーピングがある。この研究では、ドーピングした金属カチオンやドーピングにより生成する酸素欠陥がトラッピングサイトとして作用して大幅な活性低下が起こることが問題となっている。

そこで本研究では、より確かな高活性化の指針を得るために特に形態・結晶露出面制御、高結晶化に着目し、第2章では酸化チタン、第3章および第4章ではチタン系酸化物微粒子の形態・結晶露出面を液相法により制御し、これらが光触媒活性に与える効果を明らかにした。さらに第5章では結晶性・欠陥が光触媒活性に与える効果を明らかにし、加えて高活性な可視光応答型光触媒として粒子表面に金属カチオンのドーピング層を有するコアシェル型粒子に着目し、その合成と光触媒活性評価を行った。

【第2章 酸化チタンの形態が光触媒活性に与える効果】

酸化チタン微粒子は液相合成法の1つであるゲルゾル法を用いて作成した。また、粒子の特定の結晶面に吸着し形態制御剤として働くアンモニアやオレイン酸ナトリウムを合成時に添加することで不定形・サイズの異

なる 2 種類のスピンデル状・立方体状の粒子を作り分けた (Figure 1)。光触媒活性評価としてエタノールを犠牲剤として用いた水素生成反応を行った。その結果、立方体状の粒子が最も高い光触媒活性を示した。一方で、同じスピンデル状の粒子は粒子サイズ (比表面積) によらず同程度の光触媒活性を示した。XRD 測定から判断した結晶性に大きな違いが見られないことから、これらの活性の違いは露出する結晶面の違いによると考えられる。高分解能 TEM 観察により露出結晶面を特定したところ、立方体状粒子は {001} 面を多く有する粒子であることが分かった。これらの結果から、酸化チタンの {001} 面が水素生成反応に対し高活性を示すことが示唆された²⁾。

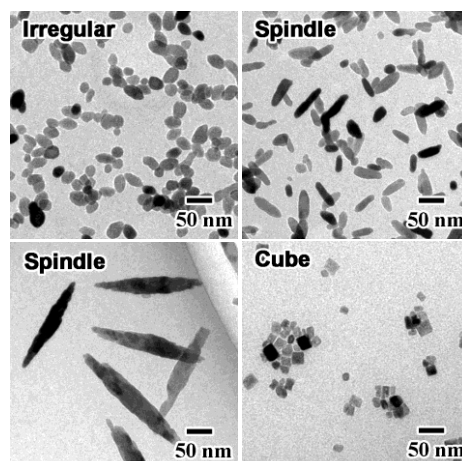


Figure 1 TEM images of TiO_2 nanoparticles.

【第 3 章 グリコール系溶媒を用いた MTiO_3 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) 微粒子の形態制御と光触媒活性評価】

第 3 章では結晶露出面制御が光触媒活性向上に効果的であるということが酸化チタン特有の現象でないことを明らかとするためにペロブスカイト型チタン系酸化物 (SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3) に関し、形態制御と光触媒活性評価を行うこととした。本章では、はじめに液相法を用いてペロブスカイト型チタン系酸化物の形態制御法の開発を行った。チタン酸ストロンチウムの合成においては、酸化チタンの合成で用いたような形態制御剤は有効でなかったことから、誘電率の変化と配位・吸着によるサイズ・形態制御効果を期待し、グリコール系の溶媒を用いることとした。グリコール系溶媒として

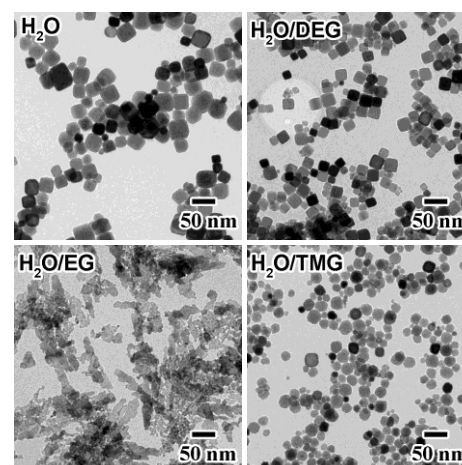


Figure 2 TEM images of SrTiO_3 fine particles.

エチレングリコール (EG)、ジエチレングリコール (DEG)、トリメチレングリコール (TMG) を用いて得られたチタン酸ストロンチウム微粒子の TEM 像を Figure 2 に示す。水のみを用いて合成した時には 40 nm 程度の立方体状の粒子が得られ、水と DEG の混合溶媒を用いた時には 25 nm 程度の立方体状の粒子が得られ、EG、TMG を用いた時にはそれぞれ薄片状、球状の粒子が得られた³⁾。以上のように用いる溶媒を変化させることで様々な粒子形状の粒子を作成可能であることが分かった。特に EG を用いた時に大きな粒子形状の変化が観察されたのは EG の配位力が強いことから異なる反応経路を経て合成されたためであると推察される。同様の合成法をチタン酸バリウムやチタン酸カルシウムに適用したところ、チタン酸バリウムの合成においては、立方体状やロッド状のチタン酸バリウム微粒子を得ることができた。一方、チタン酸カルシウムの合成においては不純物相も生成した⁴⁾。これは、原料である水酸化カルシウムの溶解度がストロンチウムやバリウムと比較し非常に低いことから、有機溶媒中においては不純物相も安定に存在できるようになったためであると考えられる。

次に、同一の結晶相かつ粒子形状の異なる微粒子が得られたチタン酸ストロンチウムに関し、光触媒活性評価を行った。メタノールを犠牲剤として用いた水素生成反応を行ったところ、薄片状の微粒子が高活性を示し、サイズ（比表面積）の異なる立方体状の粒子同士は同程度の活性を示した。以上の結果から、本系においても活性の違いは露出する結晶面に依存すると考えられ、薄片状粒子に多く存在する {110} 面が水素生成に対して高い光触媒活性を示すことが示唆された。また、水溶液中における酢酸分解反応を行ったところ立方体状の粒子が高い活性を示し、薄片状の粒子は比較的低い活性となった。このように用いる反応により高活性を示す面が異なるということが明らかとなった。水素生成反応では還元反応が律速と考えられ、酢酸の分解では酢酸の光触媒による直接酸化を見ているので、それぞれ還元反応・酸化反応に活性な面が存在することが示唆された。

【第 4 章 水熱合成法を用いた CaTiO₃ 微粒子の形態制御と光触媒活性評価】

本章では第 3 章の結果を踏まえ、原料溶解度の高い水熱条件においてチタン酸カルシウムのサイズ・形態制御を試みた。具体的には、反応温度を変化させたり、形態制御剤を用いたりする他に、2 種類のチタン源を用い、その比を変化させることでチタン酸カルシウムの直接前駆体の供給速度を変化させ、過飽和度を制御し、サイズ・形態制御を試みた。その結果、くぼんだ立方体状粒子や様々なサイズの立方体状、ロッド状粒子を作り分けることに成功した。

Table 1 Shape, specific surface area, and photocatalytic activity of prepared CaTiO₃ particles

	Shape	S _{BET} (m ² /g)	Activity(μmol/h)	
			H ₂	CO ₂
TC1	Concave cube	3.13	51.7	7.23
TC2	Cube	3.16	28.8	4.82
TC3	Cube	9.50	60.8	8.09
TC4	Rod	9.71	108	4.63
TC5	Rod	21.6	168	8.31

以上のようにサイズ・形状の異なる粒子が得られたことから、比表面積の同程度のくぼんだ立方体状粒子と立方体状粒子、立方体状粒子とロッド状粒子の光触媒活性を比較し、さらに最も比表面積の大きなロッド状粒子の光触媒活性評価も行った (Table 1)。その結果、くぼんだ立方体状粒子やロッド状粒子が水素生成反応に対して高活性を示し、くぼんだ立方体状粒子や立方体状粒子が酢酸の分解反応において高活性を示した。以上の結果から、ロッド状粒子に多く存在する {101} 面が水素生成つまり還元反応に対し高活性を示し、立方体状粒子に多く存在する {010} 面が酢酸の分解反応つまり酸化反応に対して高活性を示すことが示唆された⁵⁾。

【第 5 章 金属カチオンドーピングによる CaTiO₃ 微粒子の欠陥・結晶性制御と光触媒活性評価】

本章ではまず、結晶性・欠陥が光触媒活性に与える効果を明らかとするためにチタン酸カルシウムに様々な金属カチオンをドーピングして水素生成反応による活性評価を行った。その結果、Ti⁴⁺ と比較し低原子価カチオンである Zn²⁺ や Al³⁺ をドーピングした時に未ドーブのものと比較し約 1.2 倍高い活性を示した。これは、あらかじめ低原子価カチオンをドーピングすることで酸素欠陥由来の電子による Ti⁴⁺ の還元つまりトラッピングサイトとなりうる Ti³⁺ の生成を抑制できたためであると考えられる。次に、可視光応答化のために Fe³⁺ のドー

ピングを行った。この際、コアシェル型粒子を作成し、トラッピングサイトとなりうる Fe^{3+} が存在する領域を表面付近とすることで励起電子や正孔が最表面に移動する際のトラップ確率の減少、高活性化を試みた。コアシェル型粒子は水熱反応を 2 回繰り返すことで作成した。粒子全体に Fe^{3+} をドーピングした粒子と表面局所的に Fe^{3+} をドーピングした粒子を作成し (Figure 3)、可視光照射下における光触

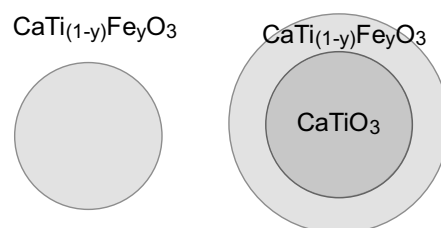


Figure 3 Model images of uniformly Fe-doped CaTiO_3 particles and Core/Shell particles.

媒活性を評価したが、いずれの粒子も水素を生成しなかった。これは、鉄が想定以上にトラッピングサイトとして働いたためであると考えられる。そこで、得られたコアシェル型粒子を用いて表面欠陥・トラッピングサイトが光触媒活性に与える影響を明らかとすることを目的に実験を行った。具体的には Fe^{3+} をドーピングしたシェル部分の厚さや Fe^{3+} 濃度を変化させて紫外光照射下における水素生成反応を行った。その結果、表面わずか 2~3 nm に Fe^{3+} をドーピングした粒子の活性は粒子全体に均一にドーピングした粒子と同程度まで低下した。以上の結果から、光は粒子に対して数百 nm 程度侵入すると考えられているが、表面わずか数 nm 程度に存在する欠陥・トラッピングサイトにより活性が大幅に低下することが明らかとなった⁶⁾。

【第 6 章 総括】

本研究では形態・結晶露出面が光触媒活性に与える効果を明らかとするために、形態制御酸化チタン微粒子の光触媒活性評価に加え、チタン酸ストロンチウム微粒子、チタン酸カルシウム微粒子の形態制御法の開発および活性評価を行った。その結果、酸化・還元反応に高活性な面が存在することを明らかとした。また、金属カチオンドーピングによるチタン酸カルシウムの結晶性制御を行った結果、低原子価カチオンをドーピングすることで活性が向上することを示した。一方、活性が低下した Fe^{3+} ドープチタン酸カルシウムについてそのコアシェル型粒子の特性を評価したところ、表面わずか数 nm に存在する欠陥・トラッピングサイトが活性の大きな低下を招くことを明らかとした。今後、様々な半導体微粒子の結晶面選択および表面結晶性向上による、実用可能な光触媒の開発が期待される。

【参考文献】

- 1) T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *252*, 339-346.
- 2) T. Kimijima, T. Sasaki, M. Nakaya, K. Kanie, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 1080-1081.
- (3) T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, A. Muramatsu, *Appl. Catal. B*, **2014**, *144*, 462-467.
- (4) T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, A. Muramatsu, *Mater. Trans.*, **2014**, *55*, 147-153.
- (5) T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, A. Muramatsu, manuscript in preparation.
- (6) T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, A. Muramatsu, manuscript in preparation.

論文審査結果の要旨

本論文は、水素エネルギー生成や環境浄化などに実用化が期待される光触媒について高活性化の指針作成および可視光応答型光触媒の開発を目的として行われた。

第1章では、本研究の背景と問題点をまとめ、高活性化には「微粒子化」、「形態・結晶露出面制御」、「高結晶化」が重要であることを示した。そして、高活性化の指針作成には精密にサイズ・形態制御された微粒子の合成が必要不可欠であることを示し、微粒子の液相合成による形態制御法の開発を目的とした。加えて、高活性な可視光応答型光触媒として欠陥・結晶性に着目し、結晶性の高いコアと可視光応答性を有するシェルからなるコアシェル型粒子を作成することを目的とした。

第2章では、ゲルゾル法により不定形、スピンドル状、立方体状に作り分けた TiO_2 ナノ粒子を用いて、光触媒活性評価を行い立方体状の粒子がアルコールを犠牲剤として用いた水素生成反応に対して高活性を示すことを明らかとした。

第3章では、第2章で得られた結果をより一般的なものとするため、チタン系酸化物である MTiO_3 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) 微粒子に関し、形態制御法の開発と光触媒活性評価を行った。本章では誘電率の変化によるサイズの変化と配位・吸着による形態の変化が期待できるグリコール系溶媒を用いることで、従来困難であった異方性を有する SrTiO_3 や BaTiO_3 微粒子を合成した。また、光触媒活性評価から SrTiO_3 微粒子の $\{110\}$ 面が水素生成に対し、 $\{100\}$ 面が水溶液中における酢酸の分解反応に高活性を示すことを明らかとした。

第4章では、第3章で困難であった CaTiO_3 微粒子の水熱合成による形態制御法の開発を行った。本章では2種類のチタン源を用い、過飽和度を制御することで様々なサイズの立方体状、ロッド状、くぼんだ立方体状の CaTiO_3 微粒子を合成した。また、光触媒活性評価から SrTiO_3 微粒子と同様に $\{101\}$ 面が水素生成に対し、 $\{010\}$ 面が酢酸の分解反応に高活性を示すことを明らかとした。

第5章では、欠陥・結晶性が光触媒活性に与える効果を明らかとするために CaTiO_3 微粒子に様々な金属カチオンをドーブし、光触媒活性を評価した。加えて、コアに CaTiO_3 、シェルに Fe ドープ CaTiO_3 を有するコアシェル型粒子を作成し、その光触媒活性を評価した。その結果、可視光下では活性を示さなかったものの紫外光下における活性の値から、表面わずか数 nm に存在する欠陥・トラッピングサイトが光触媒活性の大幅な低下を招くことを明らかとした。

第6章では本論文を総括し、今後の展開を述べた。

以上より、本論文は光触媒の高活性化の指針、特に「形態・結晶露出面制御」、「高結晶化」に関して有益な情報を与えたと判断され、今後の光触媒研究の発展に貢献したと考えられる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。