



Title	Bottom-up Synthesis and Characterization of Functional Low-dimensional Titanate Nanostructures through Precision Precursor Control
Author(s)	朴, 賢洙
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/77624
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (朴 賢 洙 / Hyunsu Park)	
論文題名	Bottom-up Synthesis and Characterization of Functional Low-dimensional Titanate Nanostructures through Precision Precursor Control (精緻な前駆体制御による機能性低次元チタン酸ナノ構造材料のボトムアップ合成とその特性)
低次元ナノ構造体は大きい比表面積と多孔質の構造から高い吸着能を有し、特に、紫外線照射下で発生する優秀な酸化-還元反応から光触媒材料として応用されているが、生産性および機能性において問題を抱えている。合成法は理論値より80倍以上のアルカリ原料が要求され、危険性が高く環境負荷が大きいプロセスである。もう一つの課題として、チタン酸化物は3.3 eV以上の光学的バンドギャップを有し、可視光を除いた紫外線領域でのみ光化学的反応が発生する。しかし、紫外線は太陽光全体の5%にとどまり、大半を占めている可視光からの光吸収による効率改善が求められる。本研究では、この生産性、機能性の部分での制限を克服すべく、原料として過酸化チタン錯体イオンを利用したボトムアッププロセスを提案した。 第1章では、研究の背景と問題点、解決すべき点、研究方法について詳しく述べた。 第2章では、過酸化チタン錯体イオンを原料とすることでチタン酸ナノ構造の合成に使用されるアルカリ濃度を、従来より10分の1程度に低下させることに成功した。層間に存在するNa⁺を、H⁺とイオン交換することで、ナノシート構造はナノチューブ構造(TNTs)に変化した。この構造変化は、構造体内のナトリウムの減少量とTi-O-H結合形成に起因することを明らかにし、レピドクロサイト型構造のチタン酸層間隔の減少によるものと考えられた。 第3章では、ペルオキシ基はチタン酸ナノチューブ構造体の表面だけでなく、層状チタン酸結晶構造の層間の間にもペルオキシ基が形成されたチタン酸ナノチューブ(以下、PTNTs)であることを明らかにした。光学的バンドギャップエネルギーは通常の酸化チタンに比較して大きく低下し、2.6 eV程度となった。さらに過酸化チタン結合は負の表面電位を持っており、正電荷のローダミンB (RhB) 色素分子の吸着性能を高めた。結果として、可視光照射におけるRhB退色試験では、TNTsよりPTNTsの光触媒特性が高くなることを見いだした。 第4章では、PTNTsの水素化チタン酸の構造は、360 ° C以上の温度で脱水反応と結晶相の変化過程によって徐々にアナターゼ相に変化することが明らかになった。更に、500 ° C処理後ではアナターゼ構造を有するナノプレートは層状チタン酸塩の結晶相を部分的に含んでおり、ヒドロキシ基が依然として層間内に存在するのが確認された。以上より、過酸化チタン錯体イオンの使用はチタニアナノチューブの熱安定性向上に有効であることが明らかになった。 第5章では、本研究で提案した過酸化錯体イオンを用いたボトムアップ方式を、層状チタン酸リチウムナノ構造の合成に応用した。得られた構造は、3 nmの厚さのナノプレートの集合体で構成された階層構造を示した。これは用いるアルカリ元素の特性差によるものであり、基本骨格が類似なチタネートであっても、構成元素により多彩な形態制御が可能であることを明らかとした。以上より、ボトムアッププロセスによる無機ナノ構造体の形態制御、さらには特性制御に有効な手法であることを示した。 第6章では、本研究で提案した過酸化チタン錯体イオン前駆体を用いたボトムアップ方式における知見を総括し、簡便で環境にやさしいボトムアップ合成方式だけでなく、様々な分野に適用するための機能性ナノ物質の合成にも有用であることを示した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (朴 賢 洙)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	関野 徹
	副 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	保田 英洋
	副 査	准教授	多根 正和
論文審査の結果の要旨 本論文は、アルカリチタン酸塩を経由して得られる低次元チタン酸ナノ構造材料の合成において、従来の方法では理論反応量より大過剰のアルカリ原料が必要である点と、得られる材料が紫外光領域のみに限定された光吸収・光触媒特性しか示さないとの課題を解決するために、過酸化チタン錯体イオンを前駆体物質として利用したボトムアッププロセスを提案し、低次元ナノ構造を有すると同時に構造中にペルオキシ基を含有するチタン酸ナノチューブ (Peroxo-modified Titanate Nanotube・PTNT) を創製し、そのナノ、結晶および化学構造を精査し、形成機構の解明と可視光応答性の付与ならびにこれらの相関について解明している。本研究で得られた主な結果は以下の通りである。 (1) 過酸化チタン錯体イオンを原料とすることで、チタン酸ナノ構造材料の合成に使用されるアルカリ濃度を従来手法の 10 分の 1 に低下させるプロセスを提案し、ナノチューブ材料の合成に成功している。構造形成過程において、層状構造に由来して誘発されるナトリウムイオンとプロトンとのイオン交換反応によってナノシート構造からナノチューブ構造に段階的に形態を変化させること、これと同時にペルオキシ基がナノチューブ結晶構造中に形成される機構を見いだしている。 (2) ペルオキシ基はチタン酸ナノチューブ構造体の表面だけでなく、層状チタン酸からなるナノチューブ結晶の層内部にも形成されることを明らかにしている。さらに、光学的バンドギャップエネルギーが通常の酸化チタンやチタニアナノチューブに比較して大きく低下して可視光吸収特性を持つこと、材料が負の表面電位を持つことからローダミン B 色素分子などの吸着性に優れることを見いだしている。この結果、合成した PTNT は優れた可視光応答性の光触媒特性を示すことを明らかにしている。 (3) 創製した PTNT のナノチューブ構造は、熱処理による表面水酸化物基の脱離反応と結晶相変化により徐々にアナターゼ型酸化チタンに変化するが、500℃の熱処理後においてもペルオキシ基を含む層状チタン酸塩に由来する結晶相を部分的に含んだ複合結晶であることを新たに見だし、本材料のナノ構造、化学構造の熱安定性の機構について考察を行っている。 (4) 過酸化チタン錯体イオンを用いたボトムアップ方式を、層状チタン酸リチウムナノ構造材料の合成へと展開し、特異なりチウムチタネートナノプレートの形成に成功している。さらに本材料ではナノプレートからなる集合体構造が形成する階層構造を持つことを見いだしており、組成およびプロセス制御で多様な低次元ナノ構造酸化物創製が可能なことを明らかとしている。 以上のように、本論文は過酸化チタン錯体イオン前駆体を用いたボトムアップ法による多彩なチタネートナノ構造材料の創製とその機能付与、機構解明について重要な知見を得ており、材料工学、ナノ材料学の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。			