



Title	Design of Photocatalysts with Morphology and Defect Engineering for Application in Sustainable Reactions
Author(s)	山崎, 友香理
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/88041
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 (山 崎 友 香 理)	
論文題名	Design of Photocatalysts with Morphology and Defect Engineering for Application in Sustainable Reactions (形態・欠陥制御した光触媒の設計とサステイナブル反応への応用)
論文内容の要旨 紫外光や可視光照射下で駆動する光触媒を利用した太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換は、エネルギー問題・環境問題の解決手段として有用である。本論文では紫外光および可視光の有効利用を可能にする光触媒開発を行った。最初に紫外光照射下で高い活性を示すTiO₂光触媒の形態・欠陥制御を行い、紫外光照射下での高活性化と可視光照射下での活性の発現を目指した。また、可視光のさらなる有効利用のために表面プラズモン共鳴に着目し、形態制御した担体と複合化した可視光応答型光触媒として利用した。 第1章では、紫外光照射下で活性を示すTiO₂光触媒の特性と可視光応答性発現のための触媒設計指針を概要した上で、光触媒活性向上のための欠陥形成と構造制御の有用性をまとめた。また、可視光応答型光触媒となる表面プラズモン共鳴を利用したプラズモン触媒について説明した。そして、本論文の目的・各章の概要を述べた。 第2章では、TiO₂ナノロッドの物性と光触媒活性への影響をTiO₂ナノ粒子と比較しながら調査した。同一原料からルチル型のナノロッドとナノ粒子を合成し、比表面積の違いが活性にほとんど影響しない紫外光照射下での水からの酸素生成反応を用いて活性評価を行った。その結果、TiO₂ナノ粒子と比較してナノロッドの光励起電子の寿命が長いことを見出した。一方で、結晶子サイズの大きなナノ粒子は表面電荷再結合の抑制によって、ナノロッドよりも高い活性を示すことを明らかにした。 第3章では、TiO₂ナノロッドの水熱合成時に添加する構造指向剤に着目した。第2章で用いたグリコール酸と同様にヒドロキシ基やカルボキシ基を有する様々な有機化合物を添加してTiO₂を水熱合成した結果、α-ヒドロキシ酸構造を有する3つの化合物がルチル型TiO₂ナノロッドの形成に有効であることを見出した。中でもグリコール酸を用いた場合に光触媒的酸素生成反応の活性が高くなることを明らかにした。したがって、構造指向剤の選択によって物性の異なるルチル型TiO₂ナノロッドを容易に合成可能であることを見出した。 第4章では、TiO₂への欠陥形成によってバンドギャップ内に新たな準位を形成させることで可視光応答性の付与を目指した。ルチル、アナターゼ、ブルッカイト型TiO₂にPtを担持し、水素スピルオーバー現象を利用した還元処理を行って欠陥(Ti³⁺や酸素欠損)を形成し、メタノール水溶液からの光触媒的水素生成反応に利用した。紫外光照射下での光触媒活性を評価した結果、アナターゼとブルッカイト型Pt/TiO_{2-x}では還元温度の増加に伴い、活性が減少またはほとんど変化しなかった。一方でルチル型Pt/TiO_{2-x}では活性が向上した。欠陥種の特定とその形成温度の調査から、欠陥形成はルチル型TiO₂で最も容易に起こり、それによって光触媒活性が向上したことが示唆された。さらに、ルチル型Pt/TiO_{2-x}は可視光照射下においても光触媒作用を示したことから、本還元手法はルチル型のTiO₂への欠陥形成に有効であると考えられた。 第5章では、第4章で調製したルチル型のPt/TiO_{2-x}光触媒の可視光照射下での活性向上を目指した。第2、3章より、TiO₂ナノロッドは酸化反応における光触媒活性が低い、大きな還元面を露出するため光触媒的還元反応に有効であると考えた。そこで、本章では、アスペクト比の異なる2種類のルチル型TiO₂ナノロッドに第4章と同じ還元処理を行った。その結果、低温では表面Ti³⁺が形成し、還元温度の増加に伴って酸素欠損の形成が確認された。可視光照射下におけるメタノール水溶液からの光触媒的水素生成反応を行った結果、第4章で最も高い活性を示した粒子状のルチル型Pt/TiO_{2-x}光触媒よりもTi³⁺を導入したナノロッド型光触媒の方が高い活性を示した。したがって、ナノロッドが有する還元面とTi³⁺形成の相乗効果によって可視光照射下での光触媒的還元反応が高活性化されたと考えた。 第6章では、可視光のさらなる有効利用を目的として、表面プラズモン共鳴を示す銀ナノ粒子を用いた可視光応答型光触媒を開発した。Agプラズモン触媒はその活性がさほど高くないため、形態制御したシリカ担体を利用することで基質拡散性の向上による高活性化を目指した。その結果、マクロ孔とメソ孔を有するシリカ担体を用いた場合に4-ニトロフェノールから4-アミノフェノールへの変換反応の活性が向上したことから、多孔質シリカの基質拡散性が有効に作用したと考えた。 第7章では、本論文の総括を行った。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (山 崎 友 香 理)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	関野 徹
	副 査	教授	吉矢 真人
	副 査	准教授	森 浩亮
	副 査	准教授	栗原 泰隆

論文審査の結果の要旨

本論文は、半導体光触媒および多孔質シリカ担持プラズモンナノ粒子光触媒に対して形態制御および欠陥導入を行い、紫外光・可視光照射下における光触媒的水分解反応やニトロフェノール還元反応に対して高活性を示す光触媒の開発を目的としている。本論文は、以下のように要約される。

- (1) 同一原料からルチル型 TiO_2 ナノロッドとナノ粒子を合成し、紫外光照射下での水からの酸素生成反応を用いて光触媒活性評価を行い、 TiO_2 の形態による光触媒活性への影響を調査している。光励起電子の寿命が長いナノロッドよりも、表面電荷分離が向上した結晶子サイズの大きな TiO_2 ナノ粒子の方が高い光触媒活性を示し、表面電荷分離の向上が光触媒活性に大きく影響することを見出している。
- (2) 様々な有機化合物を構造指向剤として用いて TiO_2 を水熱合成し、これら構造指向剤が TiO_2 の形態および光触媒活性に与える影響を検討している。添加した構造指向剤の種類により TiO_2 の形態や結晶相などが顕著に変化すること、特に α -ヒドロキシ酸構造を有する化合物がルチル型 TiO_2 ナノロッドの形成に有効であること、グリコール酸を用いた場合には光触媒的酸素生成反応の活性が高くなることを明らかにしている。
- (3) ルチル、アナターゼ、ブルッカイト型 TiO_2 に Pt を担持し、水素スピルオーバー現象を利用した還元処理を行うことで Ti^{3+} や酸素欠損を形成し、メタノール水溶液からの光触媒的水素生成反応に有効な欠陥導入型光触媒を開発している。結晶相の違いによって欠陥形成のための還元温度、および形成された欠陥種が異なることを明らかにしている。また、ルチル型 Pt/TiO_{2-x} が可視光照射下で高い光触媒活性を発現することを確認している。
- (4) ナノロッド形状のルチル型 Pt/TiO_{2-x} 光触媒を開発し、可視光照射下でのメタノール水溶液からの水素生成反応を行っている。還元面を大きく露出した TiO_2 ナノロッドに水素スピルオーバーを利用した還元処理を行うことで Ti^{3+} や酸素欠損が形成され、可視光照射下において粒子状 Pt/TiO_{2-x} よりも高い活性を示すことを見出している。様々な触媒構造評価から、ナノロッド形状がもたらす表面電荷分離の促進と欠陥導入による相乗効果により光触媒活性が向上すると結論付けている。
- (5) 可視光応答型光触媒として、異なる細孔構造を有する多孔質担体と複合化した銀プラズモン触媒を開発している。マクロ孔とメソ孔を有するシリカを担体として用いることで 4-ニトロフェノールから 4-アミノフェノールへの還元反応における活性が向上し、多孔質シリカの基質拡散性が活性向上に寄与することを明らかにしている。

以上のように、本論文では、形態制御や欠陥導入によって紫外光から可視光までを有効利用することのできる光触媒を開発している。得られた光触媒の物性を詳細に調査し、光触媒活性に及ぼす影響を明らかにしており、学術的意義は大きい。本研究で得られた成果は光触媒的酸化・還元反応に対して有効な光触媒設計指針を与えることから、材料科学分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。