



Title	The Effect of Chemical Composition and Synthesis Temperature on the Formation and Photocatalytic Properties of Visible Light Responsive Nanostructured Peroxo-Titanate
Author(s)	韓, 到衡
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/98779
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 (HAN DO HYUNG)	
論文題名	The Effect of Chemical Composition and Synthesis Temperature on the Formation and Photocatalytic Properties of Visible Light Responsive Nanostructured Peroxo-Titanate (化学組成と合成温度が可視光応答性ナノ構造ペルオキソチタネートの形成と光触媒特性に与える影響)
論文内容の要旨	
<p>層状結晶構造のチタネートからなるナノチューブ(TNT)は、その構造的特徴として大きな比表面積を持ち、層間に存在するイオンが交換反応を生じること、チタニアと同様に光触媒特性を示すことから、環境浄化材料・光触媒材料として期待されている。しかし、TNT合成には高濃度のアルカリ水溶液が必要なこと、TNTは大きなバンドギャップエネルギーを持つことなどから、可視光での光触媒機能が発現しないとの課題がある。この限界を克服するために開発された過酸化チタン錯体イオン溶液を前駆体として利用するボトムアップ方式により、可視光応答性を持つナノ構造ペルオキソ基修飾チタネート(PTNT・$\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_5$)が合成可能である。しかし、前駆体イオン組成に基づく生成物構造や収量の最適化、PTNTのNaイオンが構造や光触媒特性を含む様々な性質に与える影響など、未解明な点が多い。本学位論文は、ボトムアップ方式でナノ構造のペルオキソチタネートを合成する最適化手法を提案すると共に、得られたPTNTの構造や光触媒特性に与える影響とその機構の解明を行った。</p> <p>第1章では、チタネート材料の特徴やナノ構造チタネートの合成や特性など、本研究の背景と解決すべき課題点、研究目的と戦略について記述した。</p> <p>第2章では、ペルオキソチタニウム錯体(PTC)イオン前駆体を利用したPTNTの合成効率を最適化するために、実験的検証および結晶エネルギーの観点から化学量論的アプローチを採用した。H_2O_2とNaOH溶液の濃度と量を固定し、TiH_2の量だけを調整してPTCイオンの組成中でNa:Tiモル比を10:1から1:1まで調整して実験を行った結果、1.1:1が最適な組成比であることが明らかになった。さらに、イオン組成に関係なく、合成されたPTNTの結晶学的、形態学的、光学的特性は同一であった。この発見は、多様なイオン組成に対して信頼性と柔軟性を持つ合成プロセスを提案し、均一特性を持つPTNTを大量生産するための重要な基盤となる。</p> <p>第3章では、層状チタネートであるPTNTのイオン交換特性が色素(Rh B)の光分解反応に与える影響を調査した。PTNTのNaイオン含有量は、合成時の洗浄プロセスの回数と酸処理によって制御できた。PTNTの組成は$\text{Na}_{0.5}\text{H}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_5$から$\text{Na}_{0.1}\text{H}_{1.9}\text{Ti}_2\text{O}_5$まで変化したが、Naイオン含量の違いは、材料の形態および光学的特性に大きな影響を与えたかった。光触媒反応性を検証するために用いたRh B溶液のpHは、PTNTに含まれるNaイオン量が多いほどイオン交換反応により上昇し、Rh Bの光分解性能が低下した。これは、pHの上昇によって両性イオンであるRh B分子が形成され、分子間凝集によりPTNTへの吸着および光分解が阻害されたためと考察された。しかし、酸処理によるPTNTのNaイオン含有量の減少やRh B溶液のpH調整で、これらの影響を緩和できることが確認された。この現象は、層状チタネート材料の応用においてイオン交換の影響を考慮し、PTNTのイオン含量を適切に調整する必要があることを示唆している。</p> <p>第4章では、密閉容器内で温度・圧力を印可できる水熱合成法を使用し、1.5 mol/Lのアルカリ性であるPTC前駆体溶液の沸点である約100°C以上の高温でのPTNT合成を行い、結晶学的および形態学的特性の制御を行なった。実験の結果、120-200 °Cの水熱合成温度では、PTNTに特有の層状結晶構造以外の他の結晶構造や不純物相の生成は認められず、層状チタネートの合成が可能であった。また、合成温度が高くなるほどPTNTの比表面積と結晶性が向上した。一方、合成温度が高くなるほど合成されたPTNTに形成されるペルオキソ結合が減少する傾向が見られたが、合成温度200 °Cでもペルオキソ基が僅かに形成されていることが赤外分光やX線光電子分光により確認された。Rh B色素退色試験による光触媒反応性評価の結果、合成温度の上昇と共に可視光吸収能力が低下したにもかかわらず、ペルオキソ結合の形成と結晶性向および比表面積増加効果により、可視光照射下でも優れた光触媒性能を示した。この知見は、水熱合成条件で適切な温度で合成されたPTNTが高性能光触媒材料としての潜在力を持つことを示唆している。</p> <p>第5章では、本章では以上の研究を総括し、PTCイオン前駆体を利用したPTNTのボトムアップ合成法の最適化により生産性を大幅に向上させ、合成温度とイオン交換性がPTNTの構造的および光触媒特性に与える影響を体系的に分析し、合成条件の制御によりPTNTの光触媒性能を向上させることを示した。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (HAN DO HYUNG)	
	(職)
論文審査担当者	主査 教授 関野 徹
	副査 教授 山下 弘巳
	副査 教授 土谷 博昭
	副査 准教授 後藤 知代

論文審査の結果の要旨

本論文は、ペルオキソチタニウム錯体(PTC)イオンを前駆体としたボトムアップの溶液化学的な無機合成方法により得られる、可視光応答性を持つナノ構造ペルオキソ基修飾チタネート($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_5$) (以下 PTNT)について、前駆体イオン組成に基づく生成物構造や収量の最適化手法の構築・提案や、Na イオンがその構造や光触媒特性などの諸特性に与える影響の解明など一連の研究をまとめており、全 5 章から構成されている。

第 1 章では、層状結晶構造のチタン酸塩(チタネート)からなるナノチューブ(TNT)の構造的、物理化学的、光触媒的特徴を示し、環境浄化材料・光触媒材料として期待される一方、その合成には高濃度アルカリ水溶液が必要なこと、大きなバンドギャップエネルギーを持ち、可視光照射下で光触媒機能が発現しないなどの課題を含む研究背景を示し、こうした課題解決のための材料設計方法論や手法など、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、PTC イオン前駆体溶液を用いる PTNT の合成効率を最適化するため、実験的検証および結晶エネルギーの観点と化学量論的アプローチを融合させる新規手法を提案して研究を展開している。 H_2O_2 と NaOH 溶液の濃度および量を固定し、原料となる TiH_2 量を変えることで、PTC イオン溶液の Na:Ti モル比を 10:1 から 1:1 まで調整して PTNT を合成し、1.1:1 が最適な組成比であること、これが結晶エネルギー論的に導かれる組成比と良い相関を示すことを明らかにしている。さらに、イオン組成に関係なく、合成された PTNT の結晶構造、形態、光学的特性が同一であること、本法は多様なイオン組成に対して信頼性と柔軟性を持つものであり、PTNT 合成スケールアップの重要な基盤となることを示している。

第 3 章では、PTNT 組成を $\text{Na}_{0.5}\text{H}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_5$ から $\text{Na}_{0.1}\text{H}_{1.9}\text{Ti}_2\text{O}_5$ まで変化させ、Na イオン含量が材料形態および光学的特性に大きな影響を与えないことを解明している。光触媒反応性を有機色素(ローダミン B:Rh B)分解試験により精査し、溶液 pH が PTNT 含有の Na イオン量に依存して上昇すること、これに伴い Rh B の光分解性能が低下することを見だし、PTNT からの Na 放出による pH 上昇が Rh B 分子間凝集を生じ、PTNT への吸着および光分解が阻害されると考察している。これに基づき、酸処理により PTNT の Na イオン含有量を低減させ、吸着及び分解の阻害を緩和するなど、材料組成・機構と特性の相関を明らかとし、PTNT のイオン含有量制御の方法論と指針を示し、その重要性を示している。

第 4 章では、水熱合成法を用い、1.5 mol/L のアルカリ性 PTC 前駆体溶液の沸点以上となる 120-200°C の合成温度で、不純物や異相を含まない PTNT を得ることに成功している。合成温度の上昇に伴い PTNT の比表面積と結晶性が向上する一方、ペルオキソ基量は減少するものの、200°C でも僅かに形成されていることを分光学的解析により見いただしている。Rh B 色素退色法により光触媒反応性を評価し、合成温度上昇に伴い可視光吸収能が低下するものの、ペルオキソ結合形成や結晶性、高比表面積化により、可視光照射下でも優れた光触媒性能を示すことを見だし、最適化された水熱合成条件で合成した PTNT が高性能光触媒材料として高い潜在力を持つことを示している。

第 5 章では本研究を総括し、学術的知見をまとめると共にその展望を示している。

以上のように、本論文は、PTC イオン前駆体を利用したボトムアップ合成法の最適化により高性能可視光応答性 PTNT を高収率・高効率に合成する手法を提案・実証すると共に、合成条件やイオン交換性が PTNT の構造的・光触媒特性に与える影響を体系的に調べ、ナノ構造のチタネートにおける特性発現機構の解明や可視光下での光触媒性能向上を実現するなど、ナノ構造低次元酸化物の合成と機能化に関する重要な知見を得ており、材料科学および工学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。