

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	WANG YUFENG
学位授与の要件	学位規則第4条第①、2項該当		
論文題目			
<p>Mechanochemical synthesis of visible-light-active TiO₂ photocatalysts: relation between photocatalytic activities and disorder structures</p> <p>(可視光応答型酸化チタン光触媒のメカノケミカル合成：触媒活性と乱れた構造の相関)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	齋藤 健一 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
審査委員	教 授	井上 克也	
審査委員	教 授	井口 佳哉	
〔論文審査の要旨〕			
<p>酸化チタン (TiO₂) は活性の高い光触媒として知られている。一方、その光触媒特性は、バンドギャップ ($E_g=3.0$ eV) 以上の光エネルギーを有する紫外光を照射することにより発現する。しかし、紫外光は太陽光のわずか5 %程であり、可視光に応答する TiO₂ 光触媒が求められている。</p> <p>可視光応答型の TiO₂ 光触媒は、励起光の波長、結晶構造の化学的・物理的な乱れ、また結晶多形により、その特性が大きく変化する。具体的には、1) 金属イオンまたは窒素原子などの添加 (化学的ドーピング) による電子準位の生成による吸収波長の長波長化、2) 格子欠陥などの結晶の乱れ (物理的ドーピング) を起因とする電子準位による吸収波長の長波長化、3) 結晶多形によるバンド構造の変化によるバンドギャップエネルギーの減少、4) 結晶多形間でのヘテロ接合による電荷分離の高効率化、がある。これら4つには、それぞれトレードオフの関係がある。すなわち、化学・物理ドーピングならびに多形の量が少ないと可視領域での吸収は弱く触媒活性は落ち、また多すぎると化学・物理ドーピングならびに結晶粒界における励起子のトラップが増え、励起状態の短寿命化、励起子の再結合などにより触媒活性が落ちる。また、これら4つの触媒活性への影響を、詳細に研究するための試料作製が困難である。具体的には、1 番目 (化学的ドーピング) と 2 番目 (物理的ドーピング) は、180~700 °C の高温での反応、長時間合成 (~12 時間)、またスパッタリング・プラズマ処理のための機材等が必要、更に 3, 4 番目の要因 (多形) には相転移を引き起こすための高圧 (~10 GPa) が必須となる。</p> <p>近年、機械的エネルギーが物理・化学変換の促進に有益であることが示されてきた。この現象・反応はメカノケミストリーと呼ばれ、2019 年には世界を変えうる 10 のテクノロジーの 1 つとして、IUPAC により選定された。我々は、10 年ほど前からメカノケミカル法を取り入れてきた。この手法では、硬質ボールを硬質容器に入れ、固体材料を粉砕するだけで大量の試料を簡単に合成できる (いわゆるワンポッド合成である)。具体的には、容器内の多数のボールの衝撃により、瞬間的に (10^{-3}~10^{-4} 秒) で高温 (~1000 °C) ・高圧 (~GPa) を生成し、その応力による欠陥生成、また分子の添加による化学ドーピング、更に</p>			

相転移による準安定状態の結晶相の生成が可能となる。

本博士論文では、遊星型ボールミルを用いてメカノケミカル反応を行い、可視光応答型の TiO_2 光触媒を作製した。メカノケミカル合成した TiO_2 光触媒の構造と光物性を、X線回折、紫外・可視・近赤外吸収スペクトル、透過型電子顕微鏡測定、X線光電子分光測定、電子スピン共鳴測定にて、定性・定量分析した。これらの結果から、 TiO_2 光触媒のバンドギャップエネルギー、結晶多形の成分比、化学的ドーパント（NおよびC原子）と物理的ドーパント（酸素空孔および Ti^{3+} ）の濃度を算出し、光触媒活性との相関を詳細に研究した。以下に、代表的成果の要点を記す。

(1. 可視光応答での高い触媒特性を持つオレンジ色の TiO_2 光触媒の合成)

窒素と炭素を共ドーピングした、オレンジ色を発色した TiO_2 光触媒ナノ粒子を合成した。作製には、窒素を多く含む有機分子であるメラミンと TiO_2 粉末を容器に入れ、室温で機械的に粉碎し、メカノケミカル合成により行った。触媒活性は、評価法のスタンダードとして良く用いられる、有機染料の水溶液（メチレンブルー）の光脱色反応により行った。また、光触媒反応は、単色化した紫外光と2波長の可視光で、それぞれ行った。その結果、可視光（450および500 nm）では、UV光（377 nm）と比べ、それぞれ4倍および2倍高い光触媒特性を示した。また、太陽光条件下ではUV光の9倍および5倍の触媒活性が可視光で得られた。その他、 TiO_2 の酸素サイトに置き換えられた窒素は、過去の研究で最も高いドーパント濃度を有した（2.3 %）。更に、4つの異なる多形の存在が、大きな光触媒効果を与えることが明らかとなった。

(2. 赤色活性を持つ緑色の TiO_2 光触媒：化学的・物理的乱れと触媒活性の相関)

上記1におけるメカノケミカル合成において、気相雰囲気を変え TiO_2 光触媒を作製した。その結果、緑、灰色、オレンジ、黄色の4色の TiO_2 光触媒の合成に成功した。特に、空気またはアルゴン雰囲気下での乾式粉碎は、欠陥濃度、化学ドーパント濃度、結晶多形の成分比を変える光触媒の作製に、大変適していることが示された。具体的には、点欠陥（酸素空孔、Tiイオンの還元種）の濃度、ならびに多形（アナターゼ、ルチル、高圧相（ TiO_2 -II））とアモルファス相の成分比をそれぞれ定量分析し、光触媒活性との相関性を解明した。その結果、光触媒活性に大きく作用する、光吸収の閾値と欠陥濃度の閾値の存在を見出した。更に、光触媒反応における反応速度定数の作用スペクトルを測定し、赤色光での光触媒活性を示すことを TiO_2 で見出した。これらの成果は二報の論文、一報の特許公開となった。その他、紙面の都合上割愛したが、多段階反応による光触媒の作製により、光触媒の長期安定性（2年程の安定性）の研究も行った（投稿準備中）。これらの結果から、メカノケミカル反応による光触媒合成の開発と、その評価ならびにメカニズムの解明において、多くの新しい分野を切り拓いた。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. Mechanochemical Synthesis of Red-Light-Active Green TiO₂ Photocatalysis with Disorder: Defect-Rich, with Polymorphs, and No Metal Loading

Y. Wang and K. Saitow

Chemistry of Materials, **32**, 9190–9200 (2020).

2. Mechano-Synthesized Orange TiO₂ Shows Significant Photocatalysis under Visible Light

K. Saitow, Y. Wang, and S. Takahashi

Scientific Reports, **8**, 15549 (10 pages) (2018).

参考論文，特許

3. Synthesis of Stable Green TiO₂ Photocatalyst by Two-Step Mechanochemical Method

Y. Wang and K. Saitow, in preparation

4. 光触媒用チタン酸化物の製造方法及び光触媒材料，

齋藤 健一，王 雨豊，特開 2018-187592