

カトウ クニヒコ

氏 名 加藤 邦彦

学 位 の 種 類 博士 (工学)

学 位 記 番 号 博第1165号

学位授与の日付 2020年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 Material Surface Design Strategies Using Specific Reaction Fields Induced by Single-Mode Microwave
(シングルモードマイクロ波により誘起される特異反応場を用いた材料表面設計)

論文審査委員 主 査 准教授 白井 孝
教授 藤 正督
教授 羽田 政明
主任研究員 杵 義明
(産業技術総合研究所)

論文内容の要旨

本研究は、特異的な物理・化学特性を発現させるうえで極めて重要な役割を果たす粒子最表面における物理・化学構造設計に焦点をあて、シングルモードマイクロ波誘起反応場を用いたセラミックス粒子のナノ表面構造制御を目的として確立した3種類の新規手法についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章では序論であり、光触媒に関する一般的背景と可視光応答性光触媒、特に還元型 TiO_2 及びNドープ TiO_2 の合成手法や応用例について紹介するとともに、マイクロ波加熱の原理について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、非磁性金属粒子の化学状態転移に伴うシングルモードマイクロ波磁場への高速応答性変化に注目し、 $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合ガス系における非熱的平衡場を実現させることによりナノ表面構造を制御した Ti^{3+}/N ドープ型 TiO_2 粒子を高速で合成することに成功した。得られる酸化物粒子表面の化学構造は $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ガスの混合比を調整することにより制御可能であり、紫外から可視(近赤外)領域における高い光吸収特性と低バンドギャップ化を実現した。さらには、紫外・可視光照射下におけるローダミンBの光触媒分解及び水素生成反応においていずれも高い触媒能を示した。 Ar/O_2 系雰囲気下における合成では、欠陥種の種類(Ti^{3+} 、酸素欠陥)及び濃度を自由に制御でき、 TiO_2 粒子最表面に選択的に形

成させることが可能である。また、酸素体積分率によって変化する酸化物形成機構についても議論し、特異な表面ナノ構造及び化学構造はマイクロ波反応場における高速昇温・冷却が重要な要素であることが示唆された。さらに、Ar/O₂/N₂ 系雰囲気下における合成では、TiO₂ 格子中へドーパされる窒素原子状態（侵入型・置換型）は一段階及び多段階合成のような異なる反応経路を利用することにより容易に制御できることが明らかになった。

第 3 章では、シングルモードマイクロ波磁場によって誘起される He プラズマを用いた新たな表面改質手法を開発し、水素などの還元性ガスを用いることなく TiO₂ 粒子ナノ表面に選択的かつ高濃度の欠陥層を短時間で形成させることに成功した。得られた黒色 TiO_x はプラズマ照射条件によって 1.19 < x < 1.92 の幅広い化学組成をとり、1.1 eV（通常 3.0 eV）と極めて低いバンドギャップを有することがわかった。また、光励起キャリア分離能に優れ、良好な可視光照射下での光触媒活性を示した。また、表面改質により形成した欠陥相は 800℃ の加熱処理及び光触媒反応過程でも高い安定性を示した。さらに、上記の結果及び N プラズマを用いた N-TiO₂ の詳細な構造解析に基づき、マイクロ波誘起プラズマによる表面欠陥層形成メカニズムを検討した。次節では TiO₂/有機ポリマー混合粉体に He プラズマを 5 分間照射することにより TiO_x/グラファイト複合相を形成させることに成功した。

第 4 章では、有機ポリマーのマイクロ波選択吸収性を利用した炭素鎖の高速開裂に伴い発生するガス-酸化物界面反応を利用し、短時間かつ低温（500 °C）でマルチナノシェル TiO₂ 粒子（グラファイト酸化物/TiO_x/TiO₂）を合成することに成功した。得られた複合粒子は UV-vis-NIR 全域で極めて高い光吸収特性を示した。生成ガスの解析により、マイクロ波プロセスではポリマーの高いマイクロ波選択応答性により炭素鎖が即座に開裂し、モノマーではなく低分子および六員環構造を持つ芳香族化合物が直接生成することが明らかになった。さらに、従来加熱（電気炉）との比較実験により合成粒子最表面の微構造や化学状態が大きく異なることがわかり、マイクロ波反応プロセスでは通常加熱では達成できない反応を促進することが示唆された。また、得られたマルチナノシェル TiO₂ は光吸収能、有機分子吸着能および光励起キャリア分離能の大幅な向上を示し、可視光照射下における優れた光触媒能も同時に示した。

第 5 章は総括であり、本研究の成果をまとめた。以上のように、本論文は省エネルギーかつ高効率な可視光応答性 TiO₂ 光触媒用途拡大に大きく貢献すると予想される。また、上述の手法は金属系材料・酸化物を対象として広範囲に適用可能であり、特異な表面構造を有する金属酸化物を短時間かつ容易に作製することができることから、これまでにない機能性をもった材料合成の可能性を拓いていくことが大いに期待される。これらは、6 編の有審査論文（すべて第 1 著者）としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。

論文審査結果の要旨

本研究は、特異的な物理・化学特性を発現させるうえで極めて重要な役割を果たす粒子最表面における物理・化学構造設計に焦点をあて、シングルモードマイクロ波誘起反応場を用いたセラミックス粒子のナノ表面構造制御を目的として確立した3種類の新規手法についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章では序論として光触媒及びマイクロ波加熱プロセスの背景について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、非磁性金属粒子の化学状態転移に伴うシングルモードマイクロ波磁場への高速応答性変化により達成される非熱的平衡場により、ナノ表面構造を制御した Ti^{3+}/N ドープ型 TiO_2 粒子の高速合成に成功した。得られる酸化物粒子表面の化学構造は $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ガスの混合比を調整することにより制御可能であり、紫外から可視（近赤外）領域における高い光吸収特性と低バンドギャップ化を実現した。さらには、紫外・可視光照射下におけるローダミンBの光触媒分解及び水素生成反応においていずれも高い触媒能を示した。

第3章では、シングルモードマイクロ波磁場により誘起されるHeプラズマを用いた新規表面改質手法を開発し、水素などの還元性ガスを用いることなく、1.1 eVと極めて低いバンドギャップを有する黒色 TiO_2 粒子の短時間合成に成功した。得られた TiO_2 粒子は光励起キャリア分離能に優れ、良好な可視光照射下での光触媒活性を示すとともに、欠陥相は高い熱的・化学的安定性を示した。さらに、上記の結果及びNプラズマを用いたN- TiO_2 の詳細な構造解析に基づき、マイクロ波誘起プラズマによる表面欠陥層形成メカニズムを検討した。

第4章では、有機ポリマーのマイクロ波選択吸収性を利用した炭素鎖の高速開裂に伴い発生するガス-酸化物界面反応を利用し、短時間かつ500 °Cの低温でマルチナノシェル TiO_2 粒子（グラファイト酸化物/ $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$ ）を合成することに成功した。生成ガスの解析により、マイクロ波プロセスではポリマーの高いマイクロ波選択応答性により炭素鎖が即座に開裂し、モノマーではなく低分子および六員環構造を持つ芳香族化合物が直接生成することが明らかになった。さらに、従来加熱（電気炉）との比較実験により合成粒子最表面の微構造や化学状態が大きく異なることがわかり、マイクロ波反応プロセスでは通常加熱では達成できない反応を促進することが示唆された。また、得られたマルチナノシェル TiO_2 は光吸収能、有機分子吸着能および光励起キャリア分離能の大幅な向上を示し、可視光照射下における優れた光触媒能も同時に示した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。以上のように、本論文は省エネルギーかつ高効率な可視光応答性 TiO_2 光触媒用途拡大に大きく貢献すると予想される。また、上述の手法は金属系材料・酸化物を対象として広範囲に適用可能であり、特異な表面構造を有する金属酸化物を短時間かつ容易に作製することができることから、これまでにない機能性をもった材料合成の可能性を拓いていくことが大いに期待される。これらは、6編の有審査論文（すべて第1著者）としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。