

氏名（本籍）	ROMY DWIPA YAMESA AWAY（インドネシア共和国）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第586号
学位授与日付	令和2年9月30日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Photocatalytic properties of mesoporous TiO ₂ thin films and TiO ₂ -SiO ₂ sandwich multilayer films prepared by sol-gel dip-coating (ゾル-ゲルディップコーティング法によって作製したメソポーラス TiO ₂ 薄膜と TiO ₂ -SiO ₂ サンドイッチ多層薄膜の光触媒特性)
学位論文審査委員	(主査) 教授 伴 隆幸 (副査) 教授 嶋 睦宏 教授 大矢 豊

論文内容の要旨

二酸化チタン(TiO₂, チタニア)は、太陽電池や汚染物質の光触媒作用による分解などに広く利用され、古くから注目されている半導体材料である。チタニアの光触媒は紫外線により励起された正孔と自由電子によるものである。チタニアの光触媒作用については膨大な研究があるが、表面での現象である光触媒作用がチタニア薄膜の膜厚に依存するなど、明確にされていない現象も存在する。

本論文ではチタニア薄膜の光触媒特性の向上をはかるため、多孔質チタニア薄膜の作製と光触媒特性の評価、二酸化ケイ素(SiO₂, シリカ)とのサンドイッチ多層膜の作製と光触媒特性の評価を行ったものであり、さらにこれらの薄膜の作製についての基礎的な実験結果もまとめている。薄膜の作製には金属アルコキシドを原料としたゾルゲル法を用いている。

第1章で本研究の意義と位置づけを述べた後、第2章でメソ孔を持つチタニア薄膜の作製とその光触媒特性を評価している。メソポーラスチタニア薄膜の作製はシリカ-チタニア複合膜を合成した後フッ酸によってシリカのみを溶出する方法で行っている。複合膜を700℃で合成した場合にはチタニア相はアナターゼであり、チタニア-シリカ比が7:3の時最も触媒活性が高いという結果を得ている。またこのメソポーラスチタニアは比表面積が約170 m²/g、平均気孔径が約4nmであった。チタニア-シリカ比が7:3の複合膜の合成温度を変化させた場合は900℃で合成した薄膜が最も高い触媒活性を示し、これはアナターゼ相と少量存在するルチル相との界面で光励起された正孔-電子対の分離が促進されるため、としている。

第3章ではこの700℃で作製したメソポーラスチタニア膜に銀粒子を析出させることを試みている。銀は硝酸銀溶液にメソポーラスチタニア膜を浸漬し、紫外線照射によって還元・析出させている。この方法では、チタニア-シリカ比が7:3で作製したメソポーラスチタニア膜上では35-50 nmの銀粒子が生成し、チタニアのみの膜の場合が500 nm程度の大きさの銀粒子であったことから、メソポーラスチタニア膜表面では微細な銀粒子が生成することを認めている。この銀粒子を担持したメソポーラスチタニア膜の光触媒特性は銀を担持していないメソポーラスチタニア薄膜より良好であり、この理由を銀とチタニア間のショットキー障壁によって紫外線で励起したキャリアの分離が起これ、励起キャリアの寿命が長くなったためとしている。

第4章では光触媒特性が膜厚に依存することを確認している。ここでは膜厚をコーティング回数によって変化させており、コーティング回数を増やすと光触媒活性が向上した。第5章ではゾルゲル法におけるチタンアルコキシドの安定化剤をジエタノールアミン、クエン酸、乳酸と変えても、結晶相と膜厚、緻密性が同じ場合には光触媒特性も同じであることを示した。安定化剤はチタニアの結晶相に影響を及ぼし、700℃の急熱処理ではジエタノールアミンを用いたときにルチル、クエン酸と乳酸を用いた試料でアナターゼが結晶化していることから、ジエタノールアミンを加えた場合は加熱速度をゆっくりとしてアナターゼ膜として、これらの光触媒作用を比較し、ほぼ同じ触媒活性を示すことを明らかにした。

第6章では一層の厚さが約50 nmのチタニア(ルチル)5層とシリカ1層からなるサンドイッチ多層膜を作製し、シリカ層の位置による光触媒活性の違いを測定している。最表面が同じチタニアであるにもかかわらず、シリカ層が表面近くに位置するほど触媒活性が高くなる事を明らかにした。さらにこの理由を明らかにするためにチタニア1層の膜厚(50 nm)に相当するチタニア膜(基板の両面に各25 nm)を作製して透過率を測定している。その結果、400 nm(ルチルのバンドギャップを3.05 eVとすると406 nmに相当)における直線透過率は約38%であった。このことは50 nm程度の膜厚では紫外線は全て吸収されることはなく、光触媒特性の膜厚依存性に影響しているとした。さらにチタニア-シリカの様に屈折率が異なる界面では紫外線の散乱・反射が起これ、そのうち前方へ散乱・反射された紫外線が最表面のチタニア層に再吸収されて正孔-電子対を生成しこれも光触媒作用を示すことから、最も表面に近い位置にシリカ層を持つ多層膜の光触媒特性の向上に繋がったと結論している。

論文審査結果の要旨

本論文はチタニアとシリカの複合膜及び多層膜からそれぞれ特徴あるチタニア光触媒膜を作製し、チタニア薄膜の光触媒作用としてこれまであまり注目されてこなかった現象を明らかにすると共に、その原理を探究したものである。この論文は独創性に富み、また工業的にも重要であり、明らかにされた結果は広く社会の進歩に貢献することが期待されるものである。

最終試験結果の要旨

本学位論文審査委員会では、提出された論文の主要部分が次に示す2編の審査付き学術論文として既に発表済みであることを確認すると共に、令和2年8月27日に開催された学位論文公聴会における質疑応答と口頭試問などに基づいて審査を行い、最終試験に合格と判定した。

発表論文（論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ）

1. Preparation of Mesoporous Titania Thin Films and Their Photocatalytic Activity, Romy Dwipa Y. Away, Sota Fujii, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **43** [4] 223-228 (2018). DOI: 10.14723/tmrj.43.223
2. Effect of Stabilizer on Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of Sol-Gel Dip-Coated TiO₂ Films, Romy Dwipa Y. Away, Chika Takai-Yamashita, Takayuki Ban and Yutaka Ohya, *J. Mater. Sci. Res. Reviews*, **5** (4): 46-51 (2020).