

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	超臨界ゾルゲル反応による酸化チタン微粒子の合成に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	木下元大
Author(English)	Motohiro Kinoshita
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10779号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:下山 裕介,伊東 章,多湖 輝興,谷口 泉,森 伸介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10779号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学工学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	木下 元大		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	下山 裕介	
			指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

近年、経済発展と人口増加が著しい国々において、安全な飲料水の確保が困難であり、水不足が深刻な問題となっている。これらの問題を克服する新たな水処理技術として、光触媒である酸化チタンを利用した水処理技術が注目されている。酸化チタンを用いた水浄化技術は、従来の水浄化技術と比べ、低コスト・低環境負荷であり、太陽エネルギーのみを必要とする。しかしながら、① 結晶化のための高温焼成による比表面積の低下、②電子と正孔の再結合による分解作用の低下などにより、有機物分解効率が低いことが懸念される。これらの問題を解決するためには、高い比表面積かつ再結合を抑制するアナターゼ・ルチル混合相を有する酸化チタンの開発が必要となる。超臨界ゾルゲル反応は、超臨界二酸化炭素中においてゾルゲル反応と乾燥を一貫して行う合成プロセスであり、焼成後における微粒子の高い比表面積が報告されている。超臨界乾燥は、高い溶解性を有する超臨界二酸化炭素を利用した乾燥手法である。超臨界二酸化炭素と有機溶媒が均一相を形成することにより、溶媒揮発による界面張力が大幅に低減され、高い比表面積を有する構造体の形成が可能となる。超臨界ゾルゲル反応は、他の酸化チタン合成法と比較し、反応と乾燥を一貫したプロセスであるため、複雑な分離・精製過程を必要とせず、酸化チタンの合成が可能となる。しかしながら、超臨界ゾルゲル反応におけるモルフォロジー制御のための反応・乾燥機構の把握が不十分である。また、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンの混合相結晶に関する知見が少ないのが現状である。そこで本論文では、超臨界ゾルゲル反応による反応・乾燥プロセスにおいて、操作条件が酸化チタンのモルフォロジーや結晶構造に与える影響を把握し、高比表面積を有する酸化チタンの合成に関する知見を蓄積した。また、合成条件や焼成条件が混合相結晶に与える影響を把握し、高比表面積かつ混合相結晶を有する酸化チタンを開発した。合成した酸化チタンに対し、比表面積や混合相結晶が光触媒活性に与える影響を把握し、操作因子による光触媒活性の制御を図った。第3章では、超臨界乾燥プロセスにおいて、溶媒種、乾燥圧力による酸化チタンのモルフォロジーに与える影響について検討した。溶媒種、乾燥圧力により、ニードル型酸化チタンの短軸径の変化など、モルフォロジーに影響を与えることが明らかにした。第4章では、超臨界ゾルゲル反応における酸化チタンのモルフォロジー制御を行うために、超臨界二酸化炭素中におけるゾルゲル反応過程の相挙動の観察を行い、形成する微粒子のモルフォロジーとの関連性について検証した。超臨界ゾルゲル反応は、超臨界二酸化炭素と前駆体溶液の気液二相から、液相溶液の膨潤を経て、均一相を形成することを明らかにした。また、反応速度に関わるパラメータの操作により、超臨界ゾルゲル反応におけるモルフォロジー制御が可能であり、高い比表面積が期待される針状の酸化チタンの形成条件が分かった。第5章では、超臨界ゾルゲル反応により作製したニードル型酸化チタンに対し、カーボンブラック(CB)を添加することで、可視光応答性を付与し、光触媒活性の向上を試みた。最も高い光触媒活性を示した酸化チタンは、バンドギャップが低いものではなく、アナターゼ・ルチル混合相結晶を形成しているものであった。この結果から、再結合を抑制する混合相が光触媒活性に大きく影響することが示唆された。第6章では、超臨界ゾルゲル反応において、異なるチタニア前駆体種、焼成雰囲気および超臨界二酸化炭素相がモルフォロジーおよび結晶構造に与える影響を検討した。異なる前駆体種により、ルチル相の形成促進、および多種のモルフォロジーの形成がされることを明らかにした。また、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、市販のP25よりも高い比表面積を有しており、高い光触媒活性が期待される。第7章では、合成した混合相結晶酸化チタンの光触媒活性評価を行い、比表面積や混合相におけるルチル相の結晶子サイズなどのパラメータとの関連性を検討した。メチレンブルー(MB)分解実験において、水溶液中における酸化チタンの分散性が光触媒活性に大きく影響を与えることを明らかにした。超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、負に大きく帯電し、MB吸着量が大きいことが確認された。また、titanium ethylhexoxide(TEO)を用いた超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、P25の1.8倍の分解速度定数を有していた。さらに、前駆体濃度を増加することで、光触媒活性が向上することが確認された。このことから、超臨界ゾルゲル反応における、反応速度に関するパラメータの操作により光触媒活性の制御が可能であることが示唆された。以上から本研究では、水浄化技術の応用に向けた、高い光活性を有する酸化チタンの合成および制御の可能性を示した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学工学	専攻	申請学位(専攻分野)：	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名：	木下 元大		指導教員(主)：	下山 裕介	
Student's Name			Academic Supervisor(main)		
			指導教員(副)：		
			Academic Supervisor(sub)		

要旨(英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Titanium oxide can be applied as a photocatalyst for wastewater treatment. The photocatalytic chemical reaction for a decomposition of organic pollutants is occurred by the electron and hole excited irradiating ultra violet light. However, there are still some drawbacks of titanium oxide for wastewater treatment. Firstly, the surface area decreases dramatically by calcination at high temperature for crystallization. Secondly, the photocatalytic reaction is deactivated by recombination of electron and hole. In order to overcome these problems, titanium oxide with high surface area and anatase-rutile mixed crystal phase which suppress the recombination of electron and hole is demanded for high photocatalytic activity. Titanium oxide with high surface area has been synthesized by sol-gel reaction and drying in supercritical carbon dioxide owing to its unique properties such as low surface tension. However, the mechanism of the reaction and drying in supercritical carbon dioxide has not been investigated for controlling the morphology of titanium oxide. In addition, there is little knowledge about mixed crystal phase of titanium oxide synthesized in supercritical carbon dioxide. In chapters 3 and 4, the effect of operating factor in reaction and drying process under supercritical carbon dioxide on morphology and crystal structure of titanium oxide was investigated. The morphology of titanium oxide could be controlled in the shapes sphere and needle structures by changing temperature or concentration of titanium precursor. In chapter 5, titanium oxide / carbon black composite was fabricated for forming mixed crystal of titanium oxide. In chapter 6, titanium oxide with the mixed crystal phase was synthesized in supercritical carbon dioxide using different titanium precursor or calcined atmosphere. In chapter 7, the photocatalytic activity of titanium oxide with mixed crystal phase synthesized in supercritical carbon dioxide was evaluated by methylene blue decomposition experiment irradiating visible light. The photocatalytic activity of titanium oxide synthesized in supercritical carbon dioxide is higher than that of P25.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).