

称号及び氏名	博士（工学）飯野 潔
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 31 日
論文名	「Investigations on the Local Structure of Titanium Oxide-based Catalysts and Pb(II) Ion/ and Ag(I) Ion/ Zeolite Catalysts and Their Photocatalytic Reactivities (酸化チタン系触媒と鉛(II)イオン/および銀(I)イオン/ゼオライト触媒の局所構造と光触媒反応性に関する研究)」

## 論文要旨

二酸化チタン半導体触媒で代表される光触媒は、エネルギーの供給源がクリーンで無尽蔵な太陽光エネルギーであり、環境浄化や新規なエネルギー創製を可能とする環遊型（閉鎖型）のクリーンな化学プロセスを構築できるため、大きな期待が寄せられている。しかし、二酸化チタン半導体光触媒の反応効率は必ずしも高くなく、限られた範囲内での応用に留まっている現状がある。さらに高効率で高選択性を示す高い性能と過酷な条件下での使用に耐えうる環遊触媒としての新展開が要望されている。環遊触媒としての要素を備えた新規な光触媒系の構築と確立には、ブレークスルーが必要であり、これには分子・原子レベルでの触媒の設計と開発が不可欠である。

本研究の目的は、これらの状況を背景として、高度なイオンビーム技術を応用して作成した酸化チタン系光触媒、またゼオライト細孔内に酸化チタンやPb、Agイオン種を固定化担持して構築したゼオライト系光触媒について、UV-Vis、XRD、XAFS（XANESおよびEXAFS）、XPS、ESR、FTIR、などの各種の分光学的手法やSEMなどによるマイクロ構造観察を通して、光触媒の原子・分子レベルでのキャラクターゼーションを行うとともに、NO<sub>x</sub>のN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>への光触媒分解反応における活性種を調べることで、特に、高機能化した第2世代の酸化チタン光触媒の局所構造と光触媒活性との関連性について検討を行い、高機能な光触媒創製の指針を得ることを目的とした。本論文は、7章からなる。

第1章は、本論文の緒言であり、論文の概要および本研究の目的と内容について述べた。

第2章では、第3世代大型放射光施設SPRING-8の概要と、X線及び微細構造(XAFS)分析法の概要について述べた。また、SPRING-8の高輝度・高エネルギーX線を利用して、Cr<sup>+</sup>イオンを注入した酸化チタン光触媒の局所構造解析と可視光化のメカニズムについて得た結果について述べた。

第3世代大型放射光施設SPRING-8の高エネルギー・高輝度X線を利用したXAFSの利点・特長として、

重元素のX線吸収端測定により、構造の情報が高精度で得られること、数ppmの超希薄試料でも測定可能なこと、また、時間分解測定、その場測定により、反応している触媒の状態変化を動的に観察できることなどについて述べた。酸化チタン光触媒は通常、紫外光(UV)の照射でなければ光触媒として機能しないが、Crイオンなどを、イオン注入法によってドーピングすると、吸収が可視光領域にも拡大し、可視光の照射でも光触媒として機能するようになる。一方、Crイオンなどを化学的にドーピングしても、このような可視光化は見られない。これら異なる手法でCrイオンをドーピングした酸化チタン光触媒の放射光XAFS分析を行い、イオン注入法でドーピングした酸化チタン光触媒では、CrイオンがTiO<sub>2</sub>格子中の格子Ti原子に置換し、6配位の状態で格子位置に存在していることを明らかにした。これに対し、化学的にドーピングした場合には、Crイオンは単に表面でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のクラスターを形成し、これが不純物のエネルギー準位を形成し、本来の光触媒活性を低下させることが分かった。このように、ドーピング法によってドーパントイオン周辺の局所構造が異なり、これが光触媒としての機能性に大きな影響を与えることを明らかにした。

第3章では、細孔内にPbイオン種を固定化担持して構築したゼオライト触媒について、大気汚染物質であるNO<sub>x</sub>のN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>への分解反応に対する光触媒活性を調べた。また、細孔内のPbイオン種の局所構造を放射光を利用したX線吸収微細構造(XAFS)により解析した結果について述べた。さらに、この系に対する理論化学計算も行い、Pbイオン種の局所構造とNO<sub>x</sub>光触媒分解反応に対するPbイオン種の役割について考察した結果について述べた。

ゼオライトの一種であるZSM-5にPb<sup>2+</sup>イオンを固定化担持した触媒、Pb<sup>2+</sup>/ZSM-5をイオン交換法で合成した。この触媒は、UV照射によって、NOやN<sub>2</sub>Oを高効率でN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解することを明らかにした。担持したPb<sup>2+</sup>イオン種の局所構造を調べるために、PbのXAFSスペクトル(XANESおよびFTEXAFS)を測定した。XAFSデータの解析結果から、Pb<sup>2+</sup>イオン種は、単原子レベルで高分散化しており、ゼオライトの細孔構造中で3配位の構造を取っていることを明らかにした。さらに、ハートリーフック法、密度汎関数法等による分子軌道計算を行い、Pb<sup>2+</sup>イオン種の3配位構造がエネルギー的に安定であることを明らかにした。

第4章では、イオン交換法によりゼオライト細孔中にAgイオン種を固定化担持したAg<sup>+</sup>/ゼオライト触媒を合成し、そのUV照射下でのN<sub>2</sub>OのN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>への分解反応に対する反応性を検討した結果について述べた。また、放射光を利用したXAFS分析などにより、Ag<sup>+</sup>イオン種の局所構造の分析を行った。さらに、UVVis、Photoluminescence、FTIR等の分光法を用いて、Ag<sup>+</sup>イオン種上へのN<sub>2</sub>O反応分子の吸着について調べ、N<sub>2</sub>Oの光触媒分解反応に対するAg<sup>+</sup>イオン種の役割について考察した結果について述べた。

UVVis吸収スペクトル、XPS、XAFS測定の結果から、Agは原子状に孤立したAg<sup>+</sup>イオン種としてゼオライト細孔中に固定化されていることを明らかにした。また、この触媒にN<sub>2</sub>Oを導入すると、N<sub>2</sub>O分子はAg<sup>+</sup>イオン種に吸着されることも明らかにした。N<sub>2</sub>Oガス存在下、Ag<sup>+</sup>/ゼオライト触媒にUV光照射すると、室温でもN<sub>2</sub>OがN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解する反応が光触媒反応として進行することが分かった。励起波長を選択することで、この光触媒反応には、孤立したAg<sup>+</sup>イオン種が重要な役割を担っていることを明らかにした。

第5章では、高度なイオンビーム技術を用いる次世代型・高機能性酸化チタン光触媒を創製し、その局所構造と光触媒反応特性について検討した結果について述べた。

イオン注入法を用いて酸化チタンにV, Cr, Mn, Fe, Ni等の遷移金属イオンをイオン注入法で注入した触媒を調製した。これらの触媒では、UV-Vis吸収の長波長側へのシフトが見られた。また、イオン注入量を変えることで、連続的な吸収のシフトが観測され、酸化チタン光触媒のバンド構造移動を与えることを明らかにした。イオン注入法によって調製された酸化チタン光触媒は、波長450 nm以上の可視光照射でも、NOを分解し、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2O$ を生成することを明らかにした。

また、ゼオライトの細孔内や骨格内に酸化チタン種を固定母持したTi/ゼオライト触媒を調製した。これらのTi/ゼオライト触媒の酸化チタン種は、原子状で高分散し、孤立した四面体構造を有しており、極めて高活性な光触媒作用を示すことを見いだした。このTi/ゼオライト系触媒にVイオンをイオン注入法で注入すると、UV-Vis吸収スペクトルが長波長側へシフトすることを見いだした。Vイオン注入Ti/ゼオライト触媒のVのEXAFS測定を行い、注入されたVの局所構造を解析して、VO<sub>4</sub>Tiという結合が形成されていることを明らかにした。Vイオン注入Ti/ゼオライト触媒の光触媒反応性を検討し、高効率・高選択的にNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>へ分解することを明らかにした。

第6章では、気相フレーム法を適用して酸化チタンナノ微粒子を創製し、XRDやSEM等で構造解析を行った結果と光触媒活性について検討した結果について述べた。

Fe、Zn、およびFeZnのメタル微粒子およびバイメタル微粒子を、ごく少量酸化チタン中に複合して創製した酸化チタンナノ微粒子が、高い光触媒活性を呈することを見いだした。酸化チタンの局所構造解析を行い、FeZnバイメタルの役割について検討した結果、これらのバイメタルが触媒として作用し、アナターズとルチルの混合したナノ微粒子結晶が形成されることを見いだすとともに、このことが高い光触媒反応性と関連することを明らかにした。

第7章では、本研究で得られた結果を総括した。

本論文の基礎となる発表論文

No	論文題名	著者名	発表雑誌名	本論文との対応
1	Atomic Level Characterization by Synchrotron Radiation for the Design of High Performance Catalysts	K. Iino M. Anpo	<i>Res. Chem. Intermed.</i> , <b>29</b> , 773-782 (2003).	第 2 章
2	放射光 XAFS を利用した触媒研究	飯野 潔 安保正一	表面 (投稿中) .	第 2 章
3	Local Structure of Highly Dispersed Lead Species Incorporated Within Zeolite: Experimental and Theoretical Studies	N. U. Zhanpeisov W. S. Ju K. Iino M. Matsuoka M. Anpo	<i>Res. Chem. Intermed.</i> , <b>29</b> , 407-416 (2003).	第 3 章
4	The Local Structures of Silver(I) Ion Catalysts Anchored within Zeolite Cavities and Their Photocatalytic Reactivities for the Elimination of N <sub>2</sub> O into N <sub>2</sub> and O <sub>2</sub>	W. S. Ju M. Matsuoka K. Iino H. Yamashita M. Anpo	<i>J. Phys. Chem., B</i> , <b>108</b> , 2128-2133 (2004).	第 4 章

5	Design and Development of Second-Generation Titanium Oxide Photocatalyst Materials Operating under Visible Light Irradiation by Applying Advanced Ion-Engineering Techniques	K. Iino M. Kitano M. Takeuchi M. Matsuoka M. Anpo	<i>Curr. Appl. Phys.</i> , (印刷中) .	第 5 章
6	Current Status and Prospect of Photocatalyst Materials Development	M. Anpo M. Kitano K. Iino M. Takeuchi M. Matsuoka	<i>Work Book: Nano Korea 2004,-2004 Inter Nanotech. Symp.-</i> (Seoul, Korea) 395-414 (2004).	第 5 章
7	The Preparation of TiO <sub>2</sub> Nano-Particle Photocatalysts by a Flame Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Degradation of 2-Propanol Diluted with Water	B. Neppolian K. Iino J. P. Ahn J. K. Park M. Anpo	<i>Curr. Appl. Phys.</i> (印刷中) .	第 6 章
8	High Activity TiO <sub>2</sub> Photocatalysts Prepared by a Modified Sol-Gel Method: Characterization and Their Photocatalytic Activity for the Degradation of XRG and X-GL	J. Zhu J. Zhang F. Chen K. Iino M. Anpo	<i>Topics Catal.</i> (印刷中) .	第 6 章

本論文に関するその他の発表

No.	論文題名	著者名	発表雑誌名
1	Advanced Materials Analysis by Synchrotron Radiation and Its Application for Engineering Science	K. Iino N. Umesaki	<i>J. Phys., Condensed Matter.</i> , <b>16</b> , S3537–S3548 (2004).

## 審査結果の要旨

本論文は、イオン注入した酸化チタン系光触媒、またゼオライト細孔内にPb、Ag、イオン種等を固定化担持して構築したゼオライト系光触媒について、Spring-8の放射光を用いてXAFS(XANESおよびEXAFS)測定を行い、それら光触媒の局所構造を解析し、NO<sub>x</sub>のN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>への光触媒分解反応等における活性と局所構造との相関について明らかにすることを目的として行った研究をもとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 異なる手法でCrイオンをドーピングした酸化チタン光触媒の放射光XAFS分析を行い、イオン注入でドーピングした酸化チタン光触媒では、CrイオンがTiO<sub>2</sub>格子Ti原子に置換し、6配位の状態で格子位置に存在していることを明らかにした。これらに対し、化学的にいた場合には、Crイオンは両面と表面近傍でCrO<sub>4</sub>やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のクラスターを形成し、これが不純物エネルギー準位を形成して光触媒活性を低下させることを明らかにした。ドーピング法によってCrイオン周辺の局所構造が異なることを示し、局所構造が光触媒の活性に大きな影響を与えることを明らかにした。
- (2) ゼオライト担持Pbイオン触媒を創製し、この触媒が光触媒としてNOやN<sub>2</sub>Oを高効率にN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解できことを明らかにした。XAFS測定等から、Pbイオン種が、ゼオライト細孔内で高分散な3配位構造を取っていることを明らかにするとともに、分子軌道計算から、3配位構造がエネルギー的に提案であることを明らかにした。
- (3) ゼオライト担持Agイオン触媒を創製し、XAFS測定等から、Agイオン種が、ゼオライト細孔内で原子状に固定化されており、添加したN<sub>2</sub>O分子はAgイオン種に吸着することを明らかにした。また、これが光触媒として作用し、N<sub>2</sub>OをN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解することを見だし、孤立Agイオン種が活性種として機能していることを明らかにした。
- (4) Ti/ゼオライト系触媒にVイオンを注入することによるUV-Vis吸収スペクトルの長側へのシフトの原因について、XAFS測定等を行って検討した。その結果、V-O-Ti結合が形成され、この結合形成がシフトに重要な役割をなしていることを明らかにした。
- (5) 高温フレイム法で、FeZnバイメタル微粒子を、酸化チタン内に複合したナノ微粒子を創製し、これが高い光触媒活性を呈することを明らかにした。

以上の諸成果は、高効率に作用する光触媒の構築、ならびに局所構造と光触媒反応活性の関係の解明に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

### 3. 最終試験の結果の要旨

審査委員会は、平成17年3月4日、委員全員の出席のもとに申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する諸問題について諮問を行った結果、合格と判定した。

### 4. 公聴会に日時

平成17年3月4日 1:00～2:30

### 5. 審査委員会の所見

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果に基づき、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。