

称号及び氏名	博士（工学） 辻丸 光一郎
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「Characterization and Photocatalytic Reactivity of Titanium Oxide Catalysts Prepared by Chemical and Physical Methods」 (化学的および物理的手法による酸化チタン光触媒の創製とそのキャラクタリゼーションおよび光触媒反応性)
論文審査委員	主査 安保 正一 副査 八尾 俊男 副査 坂東 博

## 論文要旨

地球規模での環境汚染と環境破壊および天然資源の枯渇に対する解決方法として、エコロジックでクリーンな化学技術、化学物質および化学的プロセスの開発が求められている。特に、光触媒技術は、クリーンで無尽蔵な太陽エネルギーを利用することができる有望な技術である。酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、その化学的安定性、無毒性、水や大気中の汚染物質に対する高い完全酸化分解活性等から、有望な光触媒である。実際に、酸化チタン光触媒は、水や大気中の毒性有機化学物質の酸化分解除去、セルフクリーニング材、防曇性および防汚染性材料として実用に供されている。また、水を完全分解し水素と酸素を生成する優れた潜在的活性も有している。一方、ナノ微粒子の酸化チタンを担持したりシングル・サイトの酸化チタン種を骨格内に組み込んだゼオライトなどの多孔性結晶触媒および高い光透過性を示す薄膜状の酸化チタン光触媒の開発等は、酸化チタン光触媒のさらなる高機能化と多機能化を目指すもので、様々な研究が進められている。

本研究は、酸化チタン光触媒が持つ高い優れた潜在的な反応性に注目し、酸化チタン光触媒の環境浄化とクリーンエネルギー創製における大規模な実用化展開を可能にする新規で高機能な酸化チタン光触媒の開発を目的とした。具体的には、多孔質結晶体としてナノサイズで構造が規制されたゼオライトを取り上げ、シングル・サイトの酸化チタン種をゼオライト骨格内に組み込んだ触媒の新規な合成法を開発するとともに、この触媒の光触媒反応性に関して、酸化チタン種の局所構造と反応性の関連性に注目して研究を行った。また、高機能な薄膜状の酸化チタン光触

媒の創製法として有用な RF マグネトロンスパッタ法を駆使することで、紫外光のみでなく可視光にも応答し作用する新規な可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒の開発に成功するとともに、その光触媒反応性を有機物の完全酸化分解、水の完全分解における水素と酸素の生成反応等に関して、研究を行った。本論文は、それらの研究結果をまとめたもので、8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、バナジウム (V) とチタン (Ti) を同時に骨格内に組み込んだ MCM-41 (V-Ti-MCM-41) を、反応源液に紫外光照射するという新規な光照射合成法により、室温において短時間で合成できることを明らかにした。合成した V-Ti-MCM-41 の光触媒反応活性をプロパンの部分酸化反応で検討した。プロパンの部分酸化反応によりアセトンの生成が見られるが、V と Ti を同時に骨格に組み込んだ V-Ti-MCM-41 がプロパンの部分酸化反応におけるアセトン生成反応に最も優れた光触媒反応特性を有することを見だした。特に、他の V-MCM-41 や Ti-MCM-41 などに比較し V-Ti-MCM-41 がアセトンの収率および選択性に優れていることを明らかにした。

第3章では、非経験的分子軌道法および離散フーリエ変換法による理論化学計算により、酸化チタン種を担持したシリカ触媒の電気的および構造的な特性を検討し、酸化チタン種の影響を明らかにした。また、これらの方法により、酸化チタンのルチル結晶構造において、Na および N を置換型で挿入した場合の酸化チタンの電子状態に及ぼす影響を検討し、N を置換型で可視光を吸収する酸化チタン光触媒が開発できるかどうかの知見を得、それが可能であることを明らかにした。

第4章では、RF マグネトロンスパッタ法により酸化チタン薄膜光触媒を創製し、その上に白金 (Pt) を微量担持することによる光触媒反応性への影響について検討した。アセトアルデヒドの酸素による光触媒完全酸化分解反応は、酸化チタン薄膜上に担持した Pt 担持量が少ない場合に、高効率に反応が進行することを見いだした。また、これら光触媒の XPS 測定により、Pt の担持量を少なくした場合、Pt は酸化チタン薄膜上に Pt の微小クラスターとして存在していることを明らかにした。

第5章では、RF マグネトロンスパッタ法により創製した新規な可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒を用いて、水の光触媒完全分解反応を検討した。その結果、Pt を担持した酸化チタン薄膜光触媒では、紫外光照射と可視光照射のいずれにおいても、メタノール水溶液からの水素生成反応および硝酸銀水溶液からの酸素生成反応がそれぞれ高効率に進行することを見いだした。また、Pt を担持した酸化チタン薄膜光触媒は、紫外光の照射により、純粋の水を完全分解し、水素と酸素を化学両論比で発生できることを明らかにした。

第6章では、RF マグネトロンスパッタ法により創製した新規な可視光応答型酸化チタン薄膜

触媒の光触媒反応活性に及ぼす HF 溶液による光触媒表面の化学エッチングの影響について検討した。その結果、HF 溶液により可視光応答型酸化チタン薄膜触媒を化学エッチングすることにより、薄膜触媒の光触媒反応性が著しく向上することを見いだした。また、HF 溶液で化学エッチングをおこなった可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒では、表面積が著しく増加しており、この表面積の増加が光触媒反応活性の向上の一因であることを明らかにした。

第7章では、高温に対して不安定なポリカーボネートを基板に、RF マグネトロンスパッタ法により酸化チタン薄膜を安定に形成することを検討した。その結果、低温の条件 (353 K) においては、RF マグネトロンスパッタ法により、バインダーを用いることなく、酸化チタン薄膜光触媒をポリカーボネート基板上に安定に形成できることを見いだした。形成した酸化チタン薄膜触媒は、剥離することなく強固にポリカーボネート基板に接着していることを明らかにした。また、形成した酸化チタン薄膜光触媒は、紫外光の照射により優れた光誘起超親水化特性を発現することも明らかにした。これらの成果は、RF マグネトロンスパッタ法により、酸化チタン薄膜光触媒を多くの有機性基材上に安定に創製できることを示すもので、今後の幅広い応用展開に貴重な指針と知見を与えるものである。

第8章では、本研究で得られた研究成果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、高機能な酸化チタン光触媒の開発を目的として、酸化チタン種をゼオライト骨格内に組み込んだ触媒の新規な合成法を開発するとともに RF マグネトロンスパッタ法を駆使することで、紫外光のみでなく可視光にも応答し作用する新規な可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒の開発とそれを光触媒とする水からの水素と酸素の生成反応に関して行った研究をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) バナジウム (V) とチタン (Ti) を同時に骨格内に組み込んだ MCM-41 (V-Ti-MCM-41) を、反応原液に紫外光照射するという新規な光照射合成法により、室温において短時間で合成できることを見だし、合成した V-Ti-MCM-41 触媒がプロパンの部分酸化によりアセトンを生成する光触媒反応性を有することを明らかにした。

(2) RF マグネトロンスパッタ法により新規な可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒を創製し、それに Pt を微量担持した光触媒では、メタノール水溶液からの水素生成反応および硝酸銀水溶液からの酸素生成反応がそれぞれ高効率に進行することを見いだした。また、Pt を担持した酸化チタン薄膜光触媒は、紫外光の照射により、純粋の水を完全分解し、水素と酸素を化学両論比で発生できることを明らかにした。

(3) RF マグネトロンスパッタ法により創製した新規な可視光応答型酸化チタン薄膜触媒の光触媒

反応活性に及ぼす HF 溶液による光触媒表面の化学エッチングの影響を検討し、化学エッチングすることにより、薄膜触媒の光触媒反応性が著しく向上することを見いだした。また、HF 溶液で化学エッチングをおこなった可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒では、表面積が著しく増加しており、この表面積の増加が光触媒反応活性の向上の一因であることを明らかにした。

これらの諸成果は、可視光応答型の酸化チタン薄膜光触媒が創製できることを示すとともに、それを用いて水を水素と酸素に完全分解できることを示したもので、光触媒の今後の幅広い応用展開に貴重な指針と知見を与えるものである。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有していることを証したものである。

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