

称号及び氏名	博士（工学） 工藤 武志
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「Investigations on the Preparation of Highly Efficient Titanium Oxide Photocatalysts for Indoor Purification Systems」 (室内環境浄化を目的とした高効率な酸化チタン光触媒の創製に関する研究)
論文審査委員	主査 安保 正一 副査 辰巳砂 昌弘 副査 井上 博史

## 論文要旨

TiO<sub>2</sub>光触媒は、波長が 380 nmよりも短い紫外光で励起すると電子と正孔が生成し、酸素と水の存在下では電子と正孔から活性なO<sub>2</sub><sup>-</sup>とOHラジカルが生成し、これら活性な酸素種によりあらゆる有機化合物をCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oにまで完全酸化分解できる。このため有害有機化合物で汚染された空気や水の清浄化のみでなく脱臭、抗菌、殺菌等の住環境の清浄化への応用展開が始まっている。

本研究は、揮発性有害有機化合物(VOC)や細菌・ウイルス等による室内住環境での汚染空気の清浄化を目的として、高活性なTiO<sub>2</sub>光触媒を開発し、それを空気清浄化システムに応用展開するための基礎的で具体的な知見を得ることを目的として行った。特に、空気清浄化システムの開発において、市販の粉末TiO<sub>2</sub>材料の利用が困難である点とバインダーの利用ではTiO<sub>2</sub>材料の優れた光触媒反応性が生かせないという難点に注目し、結晶性が良く反応性の高いTiO<sub>2</sub>触媒を基材表面に基材表面との化学結合を通して直接固定化させ、バインダーレス化により高活性な光触媒材料を創製する方法および、その光触媒材料を実環境下で使用した際に見られる具体的な諸問題を洗い出し、それを克服する技術開発を中心に研究を行った。本論文は、それらの研究成果をまとめたもので、6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、粉末TiO<sub>2</sub>光触媒の実用化における課題を解決する目的で、基材上にTiO<sub>2</sub>光触媒を直接固定化し創製する技術開発として見いだした「角柱状TiO<sub>2</sub>光触媒」の作製手法、その物性における特徴および高い光触媒反応特性について研究した。

TiO<sub>2</sub>を固定化する基材はシリカシートを用いた。はじめに、シリカシートにスパッタ法、噴霧熱分解法、スプレー法のいずれかにより数～数 10 nmのTiO<sub>2</sub>結晶核を作製した。この結晶核に、有機チタン化合物から構成されるゾル溶液を塗布し、熱処理を行うことで結晶核上に角柱状の粒子構造を持つTiO<sub>2</sub>結晶が固定化され形成できることを見いだした。シリカシート基材と角柱状TiO<sub>2</sub>結晶が結晶核を媒体として化学的に結合するので、バインダーを用いることなく、TiO<sub>2</sub>結晶ナノ微粒子を基材表面に固定化することが可能となった。光触媒反応性の評価は、アセトアルデヒドのCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oへの完全酸化分解反応で検討した。市販品(A, B)光触媒では、濃度 20 ppmのアセトアルデヒドを 1 ppm以下まで酸化分解除去するのに要する照射時間は、それぞれ 24 と 45 分であった。これに対し、角柱状TiO<sub>2</sub>光触媒では 17 分の照射で完全酸化分解反応が完了し、角柱状TiO<sub>2</sub>光触媒の優れた高い光触媒反応性を明らかにすることができた。また、トルエン、エタノール等の他のVOCやトリメチルアミン、メチルメルカプタン等の含窒素化合物、さらには含硫黄化合物の光触媒分解反応においても、角柱状TiO<sub>2</sub>光触媒が高い分解活性を有することを見いだした。

第 3 章では、実環境下でTiO<sub>2</sub>光触媒を応用展開する過程で見いだされた触媒性能の劣化の問題に関連し、実環境下で劣化することのない高活性なTiO<sub>2</sub>光触媒の開発を目指して、TiO<sub>2</sub>光触媒の反応性能の高感度化と性能低下の原因究明およびその抑制方法の研究を行った。

TiO<sub>2</sub>光触媒の性能の高感度化および性能低下の抑制を目的として、CuやPt等の金属のナノ微粒子との複合化の効果について検討した。金属ナノ微粒子をTiO<sub>2</sub>上に微量担持することにより、アセトアルデヒドやトルエン等に対する光触媒完全酸化分解反応性が著しく向上することを見いだした。特に、Pt、Cuナノ微粒子との複合化が有効であることを見いだした。これは、TiO<sub>2</sub>光触媒内で照射により生成した電子と正孔の再結合が金属ナノ微粒子の担持により抑制されることに基づくことを明らかにした。また、光触媒性能低下の原因を調べる目的で、含窒素化合物のアンモニアやトリメチルアミンを光触媒反応で酸化分解した後に、TiO<sub>2</sub>光触媒のアセトアルデヒドに対する光触媒完全酸化分解反応性の変化を比較検討した。金属ナノ微粒子を担持していないTiO<sub>2</sub>光触媒においては、アンモニアやトリメチルアミンの光触媒酸化分解反応後では、アセトアルデヒドに対する光触媒完全酸化分解性能が著しく低下するのに対し、Cuナノ微粒子を担持したTiO<sub>2</sub>触媒においては、光触媒完全酸化分解性能の低下が起らないことを見いだすと同時に性能低下の原因の一つが、反応中間体としての窒素酸化物が触媒表面に強く吸着することに起因することを見いだした。

第 4 章では、光触媒性能の高感度化と酸化反応中間体が気相へ脱離するのを抑制する目的で、角柱状TiO<sub>2</sub>光触媒の多孔質化を試み、その効果について研究した。

TiO<sub>2</sub>光触媒の多孔質化は、テンプレートとしてアルデヒド類（パラホルムアルデヒド、パラアルデヒド）、糖類（トレハロース二水和物、D-グルコース、スクロース、ラフィノース、溶性デンプン）、界面活性剤（n-ヘキサデシルアミン、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド）を用いて行った。様々なテンプレートを用いることで、角柱状TiO<sub>2</sub>光触媒の比表面積の増大と光触媒反応性能の

向上が見られた。特に、トレハロース二水和物をテンプレートとした時は、メソ孔発現による比表面積の向上および酢酸吸着能の向上を見いだした。また、エタノールの光触媒完全酸化反応において反応中間体として生成する酢酸の気相への脱離放散量が低減することを見いだすとともにその原因を明らかにし、実環境下での酸化チタン光触媒の大規模実用化への展開に重要な知見を得た。

第5章では、フレイムエアロゾル法により、 $\text{TiO}_2$ ナノ微粒子の粒子サイズ、結晶性、そしてアナターゼ相とルチル相の比率等を完全に制御して高効率な酸化チタン光触媒の気相創製に関して研究を行った。

フレイムエアロゾル法により得られた $\text{TiO}_2$ ナノ粒子において、Fe、Cr、Zn等を少量添加した $\text{TiO}_2$ ナノ微粒子は、これら金属を添加していない $\text{TiO}_2$ ナノ微粒子と比較して、液相中における2-プロパノールの $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ への光触媒完全酸化分解活性が向上することを見いだした。特に、FeとZnの二元系を添加した(Fe/Zn)/ $\text{TiO}_2$ ナノ微粒子は、最も高い光触媒反応活性を示した。この触媒は非常に高活性であり世界的な標準酸化チタン光触媒として知られるP-25よりも高い光触媒反応性を示すことを見いだした。また、FeとZnの元素金属の添加効果は、これらが $\text{TiO}_2$ ナノ微粒子の結晶性を高めナノ微細化を促進する触媒としての役割をなしていることに基づくことを明らかにした。さらに、フレイムエアロゾル法が、高効率な $\text{TiO}_2$ ナノ微粒子状光触媒を創製する有用な手法となりうることを明らかにした。

第6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、揮発性有害有機化合物(VOC)や細菌・ウイルス等による室内住環境の汚染空気の清浄化を目的として、高活性な $\text{TiO}_2$ 光触媒を開発し、実環境下で使用した際に見られる具体的な諸問題を洗い出し、それを克服する技術開発を目的に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) 基材上に $\text{TiO}_2$ 光触媒を直接固定化する方法として見いだした「角柱状 $\text{TiO}_2$ 光触媒」の作製条件の最適化およびその高い光触媒反応特性について研究を行い、バインダーを用いることなく、 $\text{TiO}_2$ 結晶ナノ微粒子を基材表面に固定化することに成功し、アセトアルデヒド、トルエン、エタノール等のVOCやトリメチルアミン、メチルメルカプタン等の含窒素化合物、さらには含硫黄化合物の光触媒分解反応においても、高い分解活性を有することを見いだした。

(2) 実環境下で $\text{TiO}_2$ 光触媒を応用展開する過程で見られた触媒性能の低下を克服するため、実環境下で劣化することのない高活性な $\text{TiO}_2$ 光触媒の開発を目指し、 $\text{TiO}_2$ 光触媒の反応性の高感度化と性能低下の原因究明、さらにはその抑制方法に関する研究を行った。その結果、角柱状 $\text{TiO}_2$ 触媒にCuナノ微粒子を少量担持することで、窒素化合物分解による光触媒活性の低下を抑制できる

ことを明らかにした。

(3) 光触媒性能の高感度化と完全酸化反応の中間体が気相へ脱離するのを抑制する目的で、角柱状TiO<sub>2</sub>光触媒の多孔質化を試み、その効果について研究した。その結果、原料溶液にトレハロース二水和物をテンプレートとして用いた場合、メソ細孔発現による比表面積の増大および反応中間体の一種である酢酸の吸着が向上することを見いだした。また、その結果、エタノールの光触媒完全酸化反応の反応中間体としての酢酸の気相への脱離放散量が低減できることを見だし、実環境下での酸化チタン光触媒の実用化への展開に重要な知見を得た。

(4) フレームエアロゾル法により、TiO<sub>2</sub>ナノ微粒子の粒子サイズ、結晶性、そしてアナターゼ相とルチル相の比率等を完全に制御し、高効率な酸化チタン光触媒の気相創製法に関する研究を行い、FeとZnの二元系元素を少量含有した (Fe/Zn) /TiO<sub>2</sub>ナノ微粒子が、最も高い光触媒反応活性を示すことを見だし、その原因を解明した。

これらの諸成果は、高効率に機能するTiO<sub>2</sub>光触媒の創製および空気清浄機への応用展開に必要な基礎技術の確立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に必要な能力と学識を有す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。