

称号及び氏名 博士（工学） 酒井 史郎

学位授与の日付 平成 22 年 3 月 31 日

論文名 「Investigations on the Development of Highly Active Titanium Oxide Photocatalysts and their Reactivity for the Oxidation of Organic Compounds  
(高活性な酸化チタン光触媒の開発と有機化合物の酸化反応における反応性に関する研究)」

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

環境省では、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) の定義を「大気中に排出され、又は、飛散した時に気体である有機化合物 (浮遊粒子状物質及びオキシダントの生成の原因とならない物質として政令で定める物質を除く。)」と定めている。代表的な VOC として、我が国では、トルエン、キシレン等の溶剤として使われているものがある。工業的に頻繁に使われている化学物質だけでも約 200 種類、厳密に言うと数万種類と言われているが、化学物質のうち揮発性があり無機化合物でないものはこの VOC の中に入る。排出量からは、代表的なものとして、塗装の際に塗料を薄めるために用いるシンナーが圧倒的な量を占める。大気中に排出されたこれらの気体が微小粒子 (二次粒子) になる、あるいは光化学オキシダントと光化学スモッグの原因にもなる。

これらの VOC は、大気汚染を起こすだけではなく、屋内環境においては、シックハウス症候群の発病原因にもなる。今後、技術的改良を行ったとしても、これらの VOC を一切含有しない製品のみで、塗装や接着等を行うことは、性能低下が生じ、不可能であると考えられている。したがって、塗料や成型物には必ず VOC が含有されるが、塗料や樹脂、接着剤等における技術的な検討を重ねて、VOC 含有量の低減化が達成されているが、それでも残存する VOC を何らかの後処理により無害で安全な化合物に分解除去する手法が不可欠な状況にある。

このような背景を踏まえ、本研究では、光触媒反応の活性が高く、有機化合物の完全酸化分解除去に利用できる  $\text{TiO}_2$  光触媒ナノ粒子の合成法とその応用について検討した。Flame 法、Multi-Gelation (pH スウィング) 法、含浸法、物理混合法等の様々な合成法を駆使し、各種担体上に活性点構造と反応場を原子・分子レベルで制御した酸化チタン光触媒ナノ粒子の調製を行い、VOC 分解における反応性について検討を行った。

各章の具体的な内容について、以下にまとめた。

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、Flame 合成法を用いて  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を調製し、各種キャラクターゼーションおよび光触媒反応特性について研究した結果について述べた。

$\text{TiO}_2$  ナノ粒子の合成方法として、ゾルーゲル法や水熱合成などの液相法が知られているが、これに対して、Flame 合成法は、チタンアルコキシドを含有する前駆体溶液を気化させて得られたエアロゾルを高温の炎 (Flame) の中に噴射することで、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を合成する気相合成法の一つである。液相法に比べて、粒子径の揃った微粒子が得られること、短時間で結晶性の高い酸化チタン粒子が得られるのが特徴として挙げられる。この Flame 合成法によって合成した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の光触媒反応特性について検討を行った。結果として、Flame 合成法で得られた  $\text{TiO}_2$

ナノ粒子は、微量のルチル型  $\text{TiO}_2$  を含有するが、主にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  で構成されていることを明らかにした。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の光励起状態とバンド構造については、X線吸収端微細構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: NEXAFS) 測定を行うことにより検討し、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が、液相系での 2-propanol の光触媒酸化分解反応に高い活性を示すことを明らかにした。

第3章では、Multi-Gelation 法を用いて合成した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の光触媒反応特性について検討を行った結果について述べた。前駆体である  $\text{TiCl}_4$  水溶液に  $\text{NH}_3$  水を加え、液性をアルカリ性にする事で加水分解反応が進行し  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が得られた。この後、 $\text{HCl}$  水溶液を加えて液性を酸性にすると、微小な  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は水溶液中に再溶解し、再度、 $\text{NH}_3$  および  $\text{HCl}$  を順次添加することで pH をアルカリ性、酸性側にスウィングすることで、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が生成するとともに再溶解過程を経て粒子径分布の小さな  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を合成できることを明らかにした。得られた  $\text{TiO}_2$  粒子の morphology や表面積や結晶性などの諸物性について検討を行うとともに、紫外線照射下での 2-propanol の光触媒酸化分解反応活性についても調べた。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の光触媒反応特性を支配する要因として、アナターゼ/ルチル結晶の組成比だけでなく、粒子径、BET 表面積、細孔容積が重要であることを明らかにした。pH スウィング法により液性の制御を行うことなく調製した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は、粒子径、BET 表面積、細孔容積に大きな分布を示し、光触媒反応活性はアナターゼ/ルチル結晶の組成比により大きく変化することを見いだした。

第4章では、より簡便かつ低コストな方法で、市販の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の光触媒反応特性を向上させることを目的とし、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と有機化合物の吸着濃縮作用に優れたモルデナイト (MOR) 型ゼオライト吸着剤を物理混合法によって混合したハイブリッド型の光触媒を調製し、その吸着および光触媒反応特性について研究を行った結果をまとめた。光触媒反応特性は、気相中における希薄なアセトアルデヒドの酸化分解反応により評価した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含有せず、主成分が  $\text{SiO}_2$  で構成されたゼオライト吸着剤は高い表面疎水性を示し、共存する水蒸気の影響を受けずに有機化合物を吸着濃縮することができる。この表面疎水性の高いゼオライト吸着剤と  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を物理的に混合させたハイブリッド型の光触媒系は、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子をそのまま用いた場合に比べて、2~3 倍の高い光触媒反応活性を示すことを明らかにした。この結果は、モルデナイト型ゼオライトに効率よく吸着濃縮されたアセトアルデヒドが、ゼオライト表面に分散している  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に表面拡散し、その上での光触媒反応により二酸化炭素と水にまで完全酸化分解されるというメカニズムで説明できる。

第5章では、RF-マグネトロンスパッタ法を用いて、石英基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を作製する際に、基板の温度を変化させることで光吸収特性の異なる  $\text{TiO}_2$  薄膜を成膜することができる。比較的低温条件 ( $T < 473 \text{ K}$ ) では透明性が高く紫外光しか吸収しない  $\text{TiO}_2$  薄膜が成膜できるのに対し、基板温度が  $773 \text{ K}$  以上の高温条件では薄い黄色を呈し可視光を吸収する  $\text{TiO}_2$  薄膜が成膜できることを見いだした。これら作製した紫外光および可視光応答型の  $\text{TiO}_2$  薄膜の光触媒反応活性は、還元条件下での  $\text{NO}$  分解反応により評価した。可視光応答型  $\text{TiO}_2$  薄膜は、直径  $100 \text{ nm}$  程度の柱状  $\text{TiO}_2$  結晶が規則的に配列した構造を有しているとともに、 $\text{O}/\text{Ti}$  原子比が表面近傍では  $\text{TiO}_2$  の化学量論比である  $2.00$  からバルク内部にかけて  $1.93$  に減少する特異的な傾斜組成構造を有していることを明らかにした。RF-マグネトロンスパッタ法によってのみ実現できる特異的な傾斜組成構造が、 $\text{TiO}_2$  半導体の電子状態に摂動を生じ高効率な可視光吸収と可視光照射下での光触媒反応活性を発現したものと結論づけた。これらの知見により、太陽光の大部分を占める可視光を有効利用できる太陽電池の開発や、可視光照射下での水分解による水素生成などの安全なエネルギー源確保に向けた研究が今後進んでいくことが期待できる。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、光触媒を用いた揮発性有機化合物 (VOC) の酸化分解除去についてまとめた。工業的に頻繁に使われる化学物質だけで約  $200$  種類、厳密には数万種類と言われる。代表的な VOC と

して、塗料の希釈剤（シンナー）は膨大な量が使用されるが、大部分が未処理のまま大気中に排出され大気汚染の原因となる。また、屋内環境ではシックハウス症候群の原因でもあり、VOCを無害な物質に分解除去する手法が不可欠な状況にある。このような背景を踏まえ、様々な手法で調製したTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を用いて有機物の酸化分解除去を検討した。

(1) チタンアルコキシドを含む前駆体溶液のエアロゾルを炎の中に噴射することでTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を合成した（Flame合成法）。このTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の光触媒活性を評価したところ、2-propanolの光酸化分解反応に高い活性を示すことを明らかにした。

(2) pHスウィング法を用いて合成したTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の光触媒活性についても検討した。この合成法においてpH制御を行わずに調製したTiO<sub>2</sub>ナノ粒子は、粒子径、BET表面積に大きな分布を示し、光触媒反応活性はアナターゼ／ルチルの組成比により大きく変化することを見いだした。

(3) 市販のTiO<sub>2</sub>光触媒の活性向を目的とし、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子とVOCの吸着濃縮に優れたモルデナイト型ゼオライトを混合したハイブリット型の光触媒を調製し、その吸着および光触媒活性について研究した。主にSiO<sub>2</sub>で構成される、疎水性の高いゼオライトと物理混合したTiO<sub>2</sub>光触媒系は、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子を単独で用いた場合に比べ、アセトアルデヒドの酸化分解反応において2～3倍の高い光触媒活性を示すことを明らかにした。

(4) RF-マグネトロンスパッタ法を用いることで、通常の紫外光応答型だけでなく、可視光を吸収するTiO<sub>2</sub>薄膜が成膜でき、この可視光応答型酸化チタン薄膜は、波長が450 nm以上の可視光の照射下でNOを還元的に分解することを見いだした。これらの知見により、新規な太陽電池の開発や、可視光照射下での水分解による水素生成などのエネルギー源確保に向けた研究が進んでいくことが期待できる。

以上の諸成果は、TiO<sub>2</sub>光触媒を用いた環境浄化、特に、空気清浄技術の開発に大きく貢献すると判断できる。また、申請者が自立して研究活動を行うことに必要な能力と学識を有することを証したものである。