

称号及び氏名 博士（工学） 金 允鎬

学位授与の日付 平成 22 年 3 月 31 日

1. 論文名 「Investigations on the Preparation of Highly Efficient Ti-, Mo-, and Cr-Oxide Based Photocatalysts and Their Photocatalytic Reactivities  
(高効率な Ti-, Mo-, Cr- 酸化物系光触媒の調製と光触媒反応性に関する研究)」

論文審査委員 主査 安保 正一  
副査 井上 博史  
副査 坂東 博

## 論文要旨

環境やエネルギー資源の問題が深刻化する現在、太陽光エネルギーを利用した発電や有害物質の分解無害化が注目を集めている。光触媒は、クリーンで無尽蔵なエネルギーである太陽光を有効に利用して、環境浄化のみならずエネルギー問題の解決に寄与する可能性を秘めた材料である。二酸化チタン光触媒は紫外光を照射するだけで有害有機化学物質を完全酸化分解し無害化でき、また超親水性を示すためセルフクリーニング材料や環境浄化技術の切り札として注目されている。さらに、光照射下で水を分解し水素と酸素を生成するなどのエネルギー貯蓄型の反応を誘起できるため、クリーンエネルギー創製の観点からも注目されている。しかしながら、二酸化チタン光触媒は太陽光に 3~4 %含まれる紫外光の照射でしか稼動しないため、太陽光の大部分を占める可視光の照射下で機能する新しい光触媒の開発が切望されている。

一方、二酸化チタン光触媒以外にも、シリカなどの酸化物担体表面上に各種の遷移金属酸化物種を孤立高分散状態で担持したシングルサイト光触媒が、特異でかつ高い光触媒活性を示すことが報告されているが、これらシングルサイト光触媒は、半導体光触媒系とは全く異なる光触媒反応活性・選択性を発現するが、その詳細は明らかでない。

この様な背景を踏まえ、本研究では、イオン工学的手法を含む各種の光触媒調製技術を駆使し、二酸化チタン光触媒への可視光応答性の付与について検討するとともに、二酸化チタン光触媒と外部太陽電池とを組み合わせたハイブリッドシステムの構築による光触媒反応活性の高効率化についても検討した。また、水熱合成法、イオン交換法、および CVD 法などの手法を駆使し、各種担体上に活性点構造を分子レベルで制御した遷移金属酸化物系 (Ti-, Mo-, Cr- 酸化物系) シングルサイト光触媒を構築し、これら光触媒上で誘起される新規かつ高選択的な触媒反応系の探索を行うとともに、反応メカニズムの詳細を各種分光法を駆使することにより解明することを目的として研究を行った。

本論文は、これらの結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、RF マグネトロンスパッタ法により、チタニスター不織布上に可視光応答型酸化チタン薄膜と Pt を成膜した光触媒系 (Pt/Vis-TiO<sub>2</sub>/チタニスター不織布) を調製し、その上での可視光照射下における各種有機化合物の分解反応について検討した結果について述べた。

Pt/Vis-TiO<sub>2</sub>/チタニスター不織布上では、可視光照射下 ( $\lambda > 420$  nm) 閉鎖系において、アセトンやメタノールなどの有機化合物が高効率に CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O にまで完全酸化される反応が進行し、また、アンモニアが分解して N<sub>2</sub> を生成することも見いだした。流通系反応セルに Pt/Vis-TiO<sub>2</sub>/チタニスター不織布を設置し、LED の光照射下 ( $\lambda = 375$  nm) においてメタノールの酸化分解反応

を行った結果、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O への完全酸化反応が進行することを明らかにした。さらに、メタノールの CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O への完全酸化反応の効率は、LED 光 (λ = 375 nm) の光量に大きく依存することを明らかにした。

第 3 章では、太陽電池・酸化チタン光触媒複合システム系を構築し、その上での硫黄化合物の分解反応について検討した結果について述べた。

棒状チタン金属を焼成することで調製した棒状酸化チタン電極と Pt 電極を、太陽電池を通して接続した太陽電池・酸化チタン光触媒複合システム (太陽電池・光触媒複合システム) を構築した。太陽電池・光触媒複合システムは、ブラックライトおよび蛍光灯の照射下において、エチルメルカプタンなどの硫黄化合物を高効率に酸化分解できることを明らかにした。さらに、太陽電池により棒状酸化チタン電極上に負バイアスを印加することで、棒状酸化チタン電極上で生成した電子による酸化チタン上での酸素の還元反応による O<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成反応が促進され、硫黄化合物の分解反応効率が向上することを明らかにした。

棒状酸化チタン電極の光触媒活性に及ぼす酸化チタン電極の各種焼成処理温度の影響について検討した。各種分光測定や電気化学測定の結果、棒状チタン金属の焼成温度を高くするほどルチル相からなる緻密な酸化チタン薄膜が生成し、1073 K で焼成し生成した棒状酸化チタン電極において光触媒反応活性が最も高くなることを明らかにした。さらに、1073 K で焼成し生成した棒状酸化チタン電極をアンモニア雰囲気中において再度 773 K で焼成することで、硫黄化合物の光触媒分解反応の効率が大きく向上することを明らかにした。

第 4 章では、二酸化チタンの焼成処理温度および HF 処理が、可視光照射下でのベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの選択的光触媒酸化反応に及ぼす影響について検討するとともに、各種分光法により反応メカニズムの解明を行った結果について述べた。

ベンジルアルコールのアセトニトリル溶液中に二酸化チタンを懸濁し、酸素雰囲気中で可視光を照射すると、酸化生成物として、ベンズアルデヒドが高選択的に得られることを見いだした (ベンジルアルコール選択率: 99%)。また、高温での焼成処理により二酸化チタンの表面水酸基の数が減少すると、ベンズアルデヒドの生成速度が低下することを明らかにした。各種分光法を用い反応メカニズムの解明を行った結果、二酸化チタンの Ti サイト上にベンジルアルコールが吸着することで生成する表面錯体が可視光を吸収し、この表面錯体の励起状態から酸化チタンの伝導帯に電子が注入されるプロセスを経てベンジルアルコールの酸化反応が進行することを明らかにした。

第 5 章では、水熱合成法や配位子交換法などの各種の触媒調製法を駆使し、Ti-, Mo-, および Cr-酸化物種や有機遷移金属錯体 (phM(CO)<sub>3</sub> [M=Cr, Mo, W] 錯体) をゼオライトの骨格や無機・有機メソ多孔体の骨格に組み込んだ不均一系シングルサイト光触媒を調製し、それらの光触媒作用について検討した結果について述べた。

イオン交換法や水熱合成法によりゼオライト細孔内や骨格内に孤立高分散状態で構築した Ti-, Mo-, および Cr-酸化物種は、歪んだ四配位構造をとることを ESR、XAFS 測定により明らかにした。これら Ti-, Mo-, Cr-酸化物種を含有するシングルサイト光触媒は、NO<sub>x</sub> の直接分解やアルカンの部分酸化反応などを高効率に誘起することを見いだした。ホトルミネッセンスなどの各種分光法を駆使し、遷移金属酸化物種の光励起状態や反応のメカニズムの詳細について検討した結果、遷移金属酸化物種の電荷移動型励起種が活性サイトとなり、半導体型光触媒系とは全く異なる機構により高い反応選択性で光触媒反応が進行することを明らかにした。

フェニレン (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:ph) 部位をシリカメソ細孔骨格内に含有する HMM-ph を水熱合成法により調製し、金属カルボニル錯体 (M(CO)<sub>6</sub> [M=Cr, Mo, W]) で CVD 処理すると、ph 部位と M(CO)<sub>6</sub> 錯体の反応を通して結晶性メソ細孔骨格内に phM(CO)<sub>3</sub> 錯体が構築できることを各種分光測定により明らかにした。このように構築した phM(CO)<sub>3</sub> 錯体含有シングルサイト触媒をプロペンの存在下において照射すると、プロペンのメタセシス反応が高効率に進行し、生成物としてエチレンとブテンが得られることを見だし、その光誘起メタセシス反応の機構を解明した。

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、各種触媒調製法による二酸化チタン光触媒への可視光応答性の付与について検討するとともに、二酸化チタン光触媒と外部太陽電池とを組み合わせたハイブリッドシステムの構築による光触媒反応効率の向上を目的として行った研究をまとめたものである。また、本論文では、各種担体上に活性点構造を分子レベルで制御したシングルサイト光触媒を構築し、その上で誘起される高選択的な触媒反応の探索と反応機構の解明を目的とする研究も遂行しており、次のような成果を得ている。

(1) RF マグネトロンスパッタ法により、チタニスター不織布上に成膜した可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒が、可視光照射下で有機化合物を完全酸化分解することを見いだすと同時に、本触媒が、LED 光照射下での流通反応系においてメタノールを高効率に酸化分解することを明らかにしている。

(2) 太陽電池・酸化チタン光触媒ハイブリッドシステムが硫黄化合物を効率よく酸化分解することを見いだすと同時に、太陽電池により棒状酸化チタン電極上に負バイアスを印加することで、硫黄化合物の分解効率が向上することを明らかにしている。

(3) 二酸化チタン上にベンジルアルコール (BA) を導入し、大気中で可視光照射すると、ベンズアルデヒドが高選択的に得られることを見いだすと同時に、二酸化チタン上への BA の吸着により生成する表面錯体の可視光吸収と、その後の表面錯体から酸化チタンへの電子注入が、本反応の重要な初期過程であることを各種分光測定により明らかにしている。

(4) 各種の触媒調製法により調製した Ti-, Mo-, Cr-酸化物種を含有するシングルサイト光触媒が、NO<sub>x</sub> の直接分解やアルカンの部分酸化反応を誘起することを明らかにしている。また、フェニレン(ph)部位を骨格内に含むメソポーラスシリカ (HMM-ph)を M(CO)<sub>6</sub> で CVD 処理すると、HMM-ph の骨格内に phM(CO)<sub>3</sub> 錯体が構築できることを見いだすと同時に、光照射下において phM(CO)<sub>3</sub> 錯体を活性種とするプロペンのメタセシス反応が進行することを明らかにしている。

以上の諸成果は、可視光応答型酸化チタン光触媒やシングルサイト光触媒の創製、およびその高選択的な触媒反応への応用とその作用機構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に必要な能力と学識を有することを証したものである。