

Title	Studies on Structure and Activity of Advanced Titanium Oxide Photocatalyst
Author(s)	Kawasaki, Shinichi
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1154">https://hdl.handle.net/11094/1154</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	かわ しま しん いち 河 崎 真 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 2 9 4 8 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	Studies on Structure and Activity of Advanced Titanium Oxide Photocatalyst (高機能化した酸化チタン光触媒の構造と活性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教 授 山下 弘巳 (副査) 教 授 田中 敏宏 教 授 藤本 慎司

## 論文内容の要旨

酸化チタン光触媒の実用性を高めるには、その光触媒活性を大幅に改善する必要がある。本研究は、酸化チタンの局所構造や表面状態の制御を試みることで、光触媒活性の高機能化の可能性を探ることを目的とした。第 1 章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べた。

第 2 章では、組成の異なる複数の Ti/Si 複合酸化物をゾルーゲル法により合成し、Ti 含有量と光触媒活性との関係を調べた。1-オクタノールを 1-オクタナールに酸化する液相反応では、Ti 含有量の低い領域で、光触媒活性が顕著に向上する傾向を見出した。UV-vis、FT-IR、ESR、XAFS、XRD および XPS スペクトルより、Ti 含有量の低い領域では、酸化チタン種が、シリカマトリックス中に高度に分散された状態で、4 配位状態で存在することが判明した。Ti 含有量の低い領域では、4 配位構造の酸化チタン種が、UV 光で励起されて、電荷移動型励起状態 ( $Ti^{3+}\cdot O$ )\* となり、発光を伴って基底状態に戻る事が確認された。発光強度と液相反応との間には明らかな相関性が見られ、電荷移動型励起状態の 4 配位酸化チタン種 ( $Ti^{3+}\cdot O$ )\* が特定の光触媒反応に強く関与することを明らかにした。

第 3 章では、二酸化炭素および水の存在下、種々の担体に高分散状態で担持された酸化チタン種に、UV 光を照射したところ、メタン、メタノール、 $C_2$ 化合物、一酸化炭素および酸素が生成した。生成物の収率は、担体の種類、 $CO_2/H_2O$  比および反応温度に強く依存することが判明した。ゾルーゲル法で調製した Ti/Si 複合酸化物を光触媒とする二酸化炭素の還元反応では、Ti 含有量の低い領域で顕著に向上し、発光強度とメタンの収率との間には明らかな相関性が見られ、二酸化炭素の還元反応にも電荷移動型励起状態の 4 配位酸化チタン種 ( $Ti^{3+}\cdot O$ )\* が強く関与していることが示唆された。ESR では、 $Ti^{3+}$ 、水素原子、炭素ラジカルに帰属される反応中間体が検出された。このことから、水と二酸化炭素が電荷移動状態の 4 配位酸化チタン種 ( $Ti^{3+}\cdot O$ )\* と競合的に反応し、水素原子および炭素ラジカルを生成し、これらが反応してメタンを生成する反応メカニズムを明らかにした。

第 4 章では、Ti- $\beta$ ゼオライトを合成する際、SDA (structure-directing agent) としてフッ化テトラエチルアンモニウム (TEAF) を用いることによりフッ素イオンを導入し、疎水性ゼオライト (Ti-Beta(F)) を得た。一方、SDA としてピビリジニウム誘導体の水酸化物を用い、親水性ゼオライト (Ti-Beta(OH)) を得た。疎水性 Ti-Beta(F) は、親水性 Ti-Beta(OH) に比べ、水中の 2-プロパノールの光触媒分解反応に対して高い活性を示した。次に、SDA としてドデシルアミンを用い、メソポーラスシリカ (HMS) を合成するとともに、SDA に更に TEAF を添加してフ

ッ素イオンを導入した疎水性メソポーラスシリカ (HMS(F)) を合成した。これらのメソポーラスシリカに酸化チタンを担持させた。フッ素イオン導入量の多い触媒ほど、疎水性が高く、水中の 2-プロパノールの光触媒分解反応に対して高い活性を示した。疎水性 Ti-Beta(F) および HMS(F) のアルコール分解反応に対する高い光触媒活性は、酸化チタンに対するアルコールの接触機会が高められたことによるものと推定された。以上より、疎水性多孔質体に担持された酸化チタンは、水中の有機物質の分解反応における光触媒として有望であることを明らかにした。

第 5 章では、 $NH_4F$  の存在下、チタンテトライソプロポキシド (TPOT) を原料に水熱法で酸化チタンを合成することにより、酸化チタンに疎水性を付与した。適度な量のフッ素イオンを導入した酸化チタンは、430nm 以上の可視光照射でも、水中のアルコールの光分解反応に対して、優れた光触媒活性を有することが判明した。UV-vis スペクトルより、 $NH_4F$  の導入によって酸化チタンの吸収帯が可視光側にシフトしていることが判明した。フッ素イオンは吸収帯をシフトさせないと報告されていることから、吸収帯のシフトは、微量の N 元素が導入されたことに起因するものと推定した。

第 6 章は結論であり、本研究の内容を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化チタン光触媒の実用性を高めるために、酸化チタンの局所構造や表面状態の制御を試み、光触媒活性の高機能化の可能性について検討を行っている。

本論文は、以下のように要約される。

(1) 組成の異なる複数の Ti/Si 複合酸化物をゾルーゲル法により合成し、Ti 含有量と光触媒活性との関係を調べ、Ti 含有量の低い領域では光触媒活性が顕著に向上する傾向を見出している。Ti/Si 複合酸化物を様々な手法で分析することにより、Ti 含有量の低い領域では、酸化チタン種がシリカマトリックス中に高分散され、4 配位状態で存在することを明らかにしている。4 配位状態の酸化チタン種は、電荷移動型励起状態 ( $Ti^{3+}\cdot O$ )\* となり、特定の光触媒反応に強く関与していることを明らかにしている。

(2) 二酸化炭素および水の存在下、種々の担体に高分散状態で担持された酸化チタン種に UV 光を照射することにより、メタンやメタノールが生成することを見出している。生成物の収率は、担体の種類、 $CO_2/H_2O$  比および反応温度に強く依存することを明らかにしている。酸化チタンの発光強度とメタンの収率との間の相関性を明らかにし、二酸化炭素の還元反応に電荷移動型励起状態の 4 配位酸化チタン種 ( $Ti^{3+}\cdot O$ )\* が強く関与していることを見出している。 $Ti^{3+}$ 、水素原子、炭素ラジカルなどの反応中間体の検出を行い、これらの中間体がメタンを生成する反応メカニズムを推定している。

(3) SDA (structure-directing agent) としてフッ化テトラエチルアンモニウム (TEAF) を用いて合成したフッ素イオンを導入した疎水性ゼオライト (Ti-Beta(F)) は、SDA としてピビリジニウム誘導体の水酸化物を用いて合成した親水性ゼオライト (Ti-Beta(OH)) よりも、水中のアルコールの光触媒分解反応に高い活性を示すことを明らかにしている。次に、SDA に TEAF を添加して合成したフッ素イオンを導入した疎水性メソポーラスシリカ (HMS(F)) 上の酸化チタンは、SDA としてドデシルアミンを用いて合成したメソポーラスシリカ (HMS) 上の酸化チタンよりも、水中のアルコールの光触媒分解反応に高い活性を示すことを明らかにしている。疎水性 Ti-Beta(F) および HMS(F) 上の酸化チタンのアルコール分解反応に対する高い光触媒活性は、酸化チタンに対するアルコールの接触機会が高められたことによるものと推定している。

(4)  $NH_4F$  の存在下、水熱法で合成した疎水性酸化チタンは、430nm 以上の可視光照射でも水中のアルコールの光分解反応に対して優れた光触媒活性を有することを見出している。UV-vis スペクトルより、 $NH_4F$  の導入によって酸化チタンの吸収帯が可視光側にシフトしていることを明らかにするとともに、吸収帯のシフトは、微量の N 元素が酸化チタンに導入されたことに起因するものと推定している。

以上のように、本論文は、酸化チタンの局所構造や表面状態の制御を試みることで、その光触媒活性を向上さ

せるメカニズムや光触媒の改良手法を明らかにしたものであり、材料工学分野に大きく貢献する研究内容である。  
よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。