



Title	Studies on Catalysis for Environmental Remediation : Photoreductive and Microwave-assisted Dehalogenation, and Selective Synthesis of Rutile and Anatase TiO ₂ Nanocrystallites
Author(s)	殷, 恒波
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43478
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について ご参照ください 。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	いん へん ほう 殷 恒 波
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16531 号
学位授与年月日	平成13年9月28日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Studies on Catalysis for Environmental Remediation: Photoreductive and Microwave-assisted Dehalogenation, and Selective Synthesis of Rutile and Anatase TiO ₂ Nanocrystallites (環境保全のための触媒化学に関する研究: 光還元およびマイクロ波誘起脱ハロゲン化反応ならびにルチルおよびアナターゼ型酸化チタンナノ結晶の選択的合成)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三
	(副査) 教授 金谷 茂則 教授 福住 俊一 教授 宮田 幹二 教授 横山 正明 教授 高井 義造 教授 梅野 正隆

論文内容の要旨

環境保全を目的とした硫化亜鉛 (ZnS)、硫化カドミウム (CdS)、酸化チタン (TiO₂) のナノサイズ化合物半導体を用いた光触媒作用ならびにマイクロ波誘起触媒作用を前半において記述し、後半においては光触媒として用いるためのアナターゼならびにルチル型 TiO₂ ナノ結晶を純粋相として選択的に調製する手法に関して論じた。ナノサイズ ZnS および CdS は電子供与体としての有機アミンの存在下、それぞれ紫外光あるいは可視光照射下でハロゲン化ベンゼン誘導体の還元的脱ハロゲン化反応に対して顕著な光触媒活性を示した。これらの伝導帯中に励起された電子が、反応基質に電子移動し、選択的かつ連続的に脱ハロゲン化が進行した。CdS/TiO₂ ナノ複合触媒では可視光下における脱ハロゲン化において基質の吸着が反応の促進に寄与していることが明確となった。活性炭担持白金触媒を用いた水素による含ハロゲン芳香族化合物の還元的脱ハロゲン化反応においてマイクロ波照射は大きな反応促進と活性劣化の抑制を示すことが明らかとなった。活性炭はマイクロ波により選択的かつ急速に加熱されるため、白金触媒は局所的に高温加熱され、被毒されることなく短時間に還元脱ハロゲン化が進行する。四塩化チタンないしアモルファス TiO₂ を出発原料とし、有機酸あるいは無機酸を触媒として純粋相のアナターゼ型とルチル型を選択的に合成した。四塩化チタンを出発原料とした場合、クエン酸を触媒として添加したときにのみ水熱合成により、結晶性の高いアナターゼ型 TiO₂ ナノ粒子が得られた。クエン酸が初期チタン化学種に配位することが分光学的に確認でき、これが前駆体としてナノ結晶が成長すると説明できた。アモルファス TiO₂ からは、フッ酸と塩酸を共存させることによりアナターゼ型が、また、クエン酸と硝酸を共存させることによりロッド状のルチルナノ結晶が得られ、TiO₂ 前駆体へのこれらの酸の配位が結晶構造決定に重要であることが明らかとなった。両ナノ結晶はほぼ同等の光触媒活性を示した。

以上、本論文では、電磁波を駆動力として用いた還元的脱ハロゲン化反応を明らかとし、さらに光触媒として有効な TiO₂ ナノ結晶の結晶系選択的合成を論じた。

論文審査の結果の要旨

学位申請書は、金属硫化物および金属酸化物という光触媒材料として代表的な材料に新しい局面からアプローチを

試みている。すなわち、光を用いた還元反応を含ハロゲン化合物の分解・除去技術への基礎研究を展開していることである。さらに、今まで、困難とされてきた酸化チタンナノ結晶を純粋相としてかつ高結晶性のものとして合成する手法を確立している。申請者の用いた有機・無機酸を触媒とする水熱合成法は、ナノ結晶を合成する技術として極めて価値の高いものである。さらに、含ハロゲン化合物の還元的脱ハロゲン化法への展開として、マイクロ波照射を用いた発想は、上記の光触媒的還元法をさらに発展させたものであり、学問的にはマイクロ波化学を拓くとともに実用技術への展開も期待できるものである。

本論文の主な意義は以下のように集約される。

- 1) ナノサイズ ZnS および CdS は電子供与体としての有機アミンの存在下、それぞれ紫外光あるいは可視光照射下でハロゲン化ベンゼン誘導体の還元的脱ハロゲン化反応に対して顕著な光触媒活性を示すことを明らかにし、その作用機構を論じている。
- 2) CdS/TiO₂ ナノ複合触媒では可視光下における脱ハロゲン化において基質の吸着が反応の促進に寄与していることが明確とし、光触媒作用における吸着の役割を論じている。
- 3) 活性炭担持白金触媒を用いた水素による含ハロゲン芳香族化合物の還元的脱ハロゲン化反応においてマイクロ波照射は大きな反応促進と活性劣化の抑制を示すこととし、マイクロ波化学の環境問題への新しいアプローチを示している。
- 4) 四塩化チタンないしアモルファス TiO₂ を出発原料とし、有機酸あるいは無機酸を触媒として純粋相のアナターゼ型とルチル型を選択的に合成している。四塩化チタンを出発原料とした場合、クエン酸を触媒として添加したときにのみ水熱合成により、結晶性の高いアナターゼ型 TiO₂ ナノ粒子が得ている。アモルファス TiO₂ からは、フッ素と塩酸を共存させることによりアナターゼ型が、また、クエン酸と硝酸を共存させることによりロッド状のルチルナノ結晶が得られ、TiO₂ 前駆体へのこれらの酸の配位が結晶構造決定に重要であることが明らかとしている。両ナノ結晶はほぼ同等の光触媒活性を示している。

以上に述べたように、本論文は材料ナノ化学、環境科学研究に新しい学問的寄与をするものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。