

|              |  |
|--------------|--|
| Title        | STUDIES ON OXIDATIVE DECOMPOSITION OF BENZENE IN LIQUID PHASE USING TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYST |
| Author(s)    | Bui, Thuan Duc   |
| Citation     |  |
| Issue Date   |  |
| Text Version | ETD  |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/11094/608">http://hdl.handle.net/11094/608</a>                      |
| DOI          |  |
| rights       |  |
| Note         |  |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | ブイ ヅク テュアン<br>BUI DUC THUAN  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学)   |
| 学位記番号      | 第 24214 号  |
| 学位授与年月日    | 平成 22 年 9 月 22 日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>基礎工学研究科物質創成専攻  |
| 学位論文名      | STUDIES ON OXIDATIVE DECOMPOSITION OF BENZENE IN LIQUID PHASE USING TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYST<br>(二酸化チタン光触媒を用いた液相中のベンゼンの酸化分解に関する研究) |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 松村 道雄<br>(副査)<br>教授 平井 隆之 教授 福井 賢一 准教授 池田 茂   |

## 論文内容の要旨

TiO<sub>2</sub>-Photocatalysis, which is considered to be green chemistry, has been applied to oxidative decomposition of benzene. In this study, we focused on initial steps when benzene is oxidized on surface of TiO<sub>2</sub> particles under UV radiation.

A systematic analysis of byproducts from benzene both in solution and on surface of TiO<sub>2</sub> was carried out. Byproducts were classified to phenolic compounds, carboxylic acids and polymeric substance. The deactivation of TiO<sub>2</sub> during photocatalytic reaction is mainly caused by adsorbed phenolic products, especially by catechol. Although polymeric substance is not poisonous as phenolic products, it physically prevents the photocatalytic reactions.

For the first time in the analysis of photocatalytic reactions, oxygen sources for photocatalytic reactions on TiO<sub>2</sub> particles was confirmed to be both O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules. Their contributions on oxidation of benzene to phenol depend on TiO<sub>2</sub> structure, surface modification and reaction conditions. Two mechanisms for phenol formation, oxygen-transfer pathway with the involvement of H<sub>2</sub>O and hole-transfer pathway with the involvement of O<sub>2</sub>, have been proposed. The former is dominant on anatase particle and accounts for its higher photocatalytic activity compared with rutile particles.

For the first time, the detection of muconaldehyde as an initial ring-opened product of benzene indicates that not only the conventional hydroxylation pathway but also a ring-opening

pathway takes place in photooxidation of benzene. Of the two, ring-opening pathway was experimentally confirmed to contribute a larger part in overall mineralization of benzene in the initial stage of the reaction. Ring cleavage can occur in two possible mechanisms, an ozonization-like process with the involvement of ozone-like species produced on TiO<sub>2</sub> surface under UV irradiation and a process going through dioxetane species formed in coupling between benzene cation with superoxide anion.

Finally, the photooxidation of H<sub>2</sub>O and reduction of O<sub>2</sub> can occur simultaneously on TiO<sub>2</sub> surface under UV irradiation. Rutile powders, which has lower photocatalytic activity in oxidation of organic compound, shows higher activity in formation of O<sub>2</sub> compared with anatase powders. This could be attributed to the difference in crystal structures between anatase and rutile.

### 論文審査の結果の要旨

光触媒反応は、半導体の光吸収によって生じる正孔と電子の強い酸化力と還元力を利用し、通常の化学反応では容易に進行しない反応を温和な条件で行うことが出来るという特長を持っている。この特長を利用して、新たな環境保全技術など、様々な応用が期待されている。しかし、根本的な過程の原理はほとんど未解明である。

申請者の研究は、液相中における、二酸化チタンによるベンゼンの光触媒反応に関して行われたものである。個々の章の概略は以下の通りである。

1章 二酸化チタン光触媒研究の歴史と、一般的に議論されている基本原理等を概説するとともに、本学位論文の背景となる従来の研究を紹介している。

2章 ベンゼンの二酸化チタン粒子上の光触媒反応についての現象的特徴を記している。特に、ベンゼンを含む系で反応を継続すると反応活性が低下する原因を、系内に生成した化学種を詳しく調べることから明らかにした点が必要である。表面に吸着された生成物に関してはこれまで報告されていなかったが、生成物の一つであるカテコールが二酸化チタン表面に強く吸着し、光触媒反応を阻害することを明らかにした。

3章 ベンゼンからの主生成物であるフェノールの生成について、系内にH<sub>2</sub><sup>18</sup>Oあるいは<sup>18</sup>O<sub>2</sub>を添加し、フェノールに取り込まれる酸素の起源を調べた。その結果、どちらの酸素もフェノールに取り込まれること、アナターゼ型二酸化チタンはこの反応に高活性を示すが、その場合、水由来の酸素が多く取り込まれ(約80%)、その寄与分が高活性の原因となっていることを明らかにした。

4章 ベンゼンから生じる初期生成物に、フェノールの他に、開環反応によりムコンアルデヒドも生じることを明らかにした。また、フェノールの反応性が低いため、初期段階では生成するCO<sub>2</sub>の多くはムコンアルデヒド経由で生じることを明らかにした。

5章 酸素分子を電子アクセプターとして二酸化チタン上で水の酸化による酸素発生が起こっているかどうかを研究している。<sup>18</sup>O<sub>2</sub>を電子アクセプターとし、通常水を用いた場合に発生する<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の定量により、その解明を行った。その結果、ルチル型二酸化チタンの場合、<sup>18</sup>O<sub>2</sub>を生成するが、光触媒活性の高いアナターゼ型二酸化チタンでは<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の生成はわずかしか起こらないことを明らかにした。これは、水の酸化反応に関する重要な知見を与えるものである。

6章 以上の研究結果を総括するとともに、今後の光触媒研究についての展望を記している。

上記のように、本論文は光触媒反応の基本過程に関する重要な知見をまとめたものであり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。