

Title	Development of visible-light active photocatalyst thin-layer for indoor environment purification
Author(s)	福村, 卓哉
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69573
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (福村 卓哉)

論文題名

Development of visible-light active photocatalyst thin-layer for indoor environment purification
(室内環境浄化のための可視光応答型光触媒の開発)

論文内容の要旨

光を照射するだけで強い酸化分解力を生み出す光触媒は、水質浄化、空気清浄、抗菌といった環境浄化への応用が検討されている。近年の住環境衛生に関する意識の高まりから、室内環境浄化への光触媒の利用が強く期待されている。一方で、代表的な光触媒である TiO_2 は、そのバンドギャップの広さから、汚染物質の酸化分解効果を得るにはUV領域の光の照射が必要である。したがって、その活用シーンは主に屋外に限られてきた。光触媒を室内環境浄化に展開するため、可視光応答型の光触媒の開発は大変有意義であり、活発な検討が続けられている。しかしながら、UV型光触媒へ異元素をドーピングしバンドギャップを狭窄する従来の方法では、再結合中心の形成などが原因で、十分な可視光下における光触媒活性の獲得には至っていない。貴金属の表面担持や、異種材料とのヘテロジャンクション構造により可視光応答性を持たせる新たな手法が近年試みられているが、その多くは粉末での検討であり、より実用的な可視光応答型光触媒塗膜・薄膜の開発には依然として課題が多い。本論文は、室内環境浄化、特に抗菌・VOC除去に応用可能な可視光応答型光触媒材料・薄膜の開発を目的とした。

第一章では、本論文の目的・各章の概要を述べた。

第二章では、抗菌性かつ透明性に優れた可視光応答型光触媒コーティングとして、Cuと SnO_2 とのナノコンポジットからなる二層薄膜を提案し、その抗菌特性評価とメカニズムの検討を行った。石英ガラス上に SnO_2 層を、さらにその表面に約7nmのCu層をスパッタリング法により成膜し、400°Cでアニールすることで透明性の高い薄膜を得た。アニール過程で SnO_2 が結晶化すると同時に、Cu層は酸化し Cu_2O へ変化したと考えられた。作製した $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$ ナノコンポジット層は、暗所においても抗菌活性を示したが、可視光照射下においては大腸菌の不活性化に対してさらに高い効果を示すことがわかった。 Cu_2O 自身の抗菌性に加えて、 SnO_2 層に Cu_2O を導入することで、 SnO_2 光触媒の可視光応答化が達成されたと考えられた。開発した $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$ 透明コーティングは、例えば、医療機器のタッチパネルディスプレイなどへの応用が考えられ、院内感染の低減などの効果が期待出来る。

第三章では、シックハウス症候群の原因となるVOC除去への応用を目指し、 WO_3 を主体とする可視光応答型光触媒の活性向上に着目した研究を行った。 WO_3 ナノ粒子を熱プラズマ法により気相合成し、キャラクタリゼーションと触媒活性評価を行った。得られた WO_3 ナノ粒子は γ 相と ϵ 相とを併せ持った特徴的な結晶構造を持ち、常温で一般的な γ 相のみの WO_3 と比較して高いアセトアルデヒド分解特性を示すことがわかった。さらに、 WO_3 と CeO_2 とを混合することで、飛躍的に触媒活性が向上することを発見した。キャラクタリゼーションや、アセトアルデヒドの分解挙動から、 WO_3/CeO_2 光触媒はヘテロジャンクションの形成による電荷分離効果での活性向上に加えて、 CeO_2 が励起電子のアクセプタとして働いている、または WO_3 への酸素供給源となっている作用機構の可能性を提案した。

第四章では、第三章で見出した WO_3/CeO_2 ナノコンポジットの優れた光触媒活性のメカニズムについてさらに調査を行った。可視光照射下における WO_3/CeO_2 光触媒の酸化過程を理解するために、ヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)と過酸化水素(H_2O_2)の生成量を測定した。 WO_3 と CeO_2 とを組み合わせると、それぞれ単独材料の場合と比較して、 OH ラジカルと過酸化水素の生成量が多くなることがわかった。さらに、無酸素雰囲気下でのエチレン分解試験に基づいて、 CeO_2 は単純なホール・電荷分離だけでなく、電子受容体としての役割も果たしていることが実験的に示唆された。大気環境中においては、 WO_3 からの励起電子を受容し、また雰囲気中酸素を吸蔵することで、 Ce^{4+} と Ce^{3+} の可逆的な遷移を介しながら、 WO_3 側に酸素または酸素ラジカル種を供給している可能性についても提唱した。

第五章では、本論文の総括を行った。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (福 村 卓 哉)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	藤本 慎司
	副 査	教授	関野 徹
	副 査	准教授	森 浩亮

論文審査の結果の要旨

本論文は、室内環境浄化、特に抗菌・VOC除去に応用可能な可視光応答型光触媒材料・薄膜の開発を目的としている。高い触媒活性と透明性とを兼ねそなえた実用性の高い可視光応答型光触媒コーティングの実現のため、新規触媒組成を提案しながら、その活性評価と詳細なキャラクタリゼーションを行っている。

本論文は、以下のように要約される。

(1) 抗菌性かつ透明性に優れた可視光応答型光触媒コーティングとして、CuとSnO₂とのナノコンポジットからなる二層薄膜を提案し、その抗菌特性評価とメカニズムの検討を行っている。Cu₂O自体の抗菌性に加えて、SnO₂層にCu₂Oを導入することで、SnO₂光触媒の可視光応答性が達成されている。開発されたCu₂O/SnO₂透明コーティングは、例えば、医療機器のタッチパネルディスプレイなどへの応用が考えられ、院内感染の低減などの効果が期待出来る。

(2) シックハウス症候群の原因となるVOC除去への応用を目指し、WO₃を主体とする可視光応答型光触媒の活性向上に着目した研究を行っている。WO₃ナノ粒子を熱プラズマ法により気相合成し、キャラクタリゼーションと触媒活性評価を行った結果、得られたWO₃ナノ粒子がγ相とε相とを併せ持った特徴的な結晶構造を持ち、常温で一般的なγ相のみのWO₃と比較して、高いアセトアルデヒド分解特性を発現することを明らかにしている。さらに、WO₃とCeO₂とを混合することで、飛躍的な触媒活性の向上を見出している。

(3) WO₃/CeO₂ナノコンポジットの優れた光触媒活性のメカニズムについて調査するため、可視光照射下におけるWO₃/CeO₂光触媒のヒドロキシルラジカル(・OH)と過酸化水素(H₂O₂)の生成量を測定している。WO₃とCeO₂とを組み合わせると、それぞれ単独材料の場合と比較して、ヒドロキシルラジカルと過酸化水素の生成量が多くなることを明らかにしている。さらに、無酸素雰囲気下でのエチレン分解試験に基づいて、CeO₂は単純なホール・電荷分離だけでなく、電子受容体としての役割も果たしている可能性を見出している。大気環境中においては、WO₃からの励起電子を受容し、また雰囲気中酸素を吸蔵することで、Ce⁴⁺とCe³⁺の可逆的な酸化還元を介しながら、WO₃側に酸素または酸素ラジカル種を供給する活性向上メカニズムについても提唱している。

以上のように、本論文は実用性の高い可視光応答型光触媒について、新規組成の提案、創成、さらにメカニズムの提案を行っている。新たに見出した触媒組成は、今後の光触媒設計においても有意義な示唆を与えるものであり、本論文は、材料工学分野の基礎・応用面で、さらには新規な環境浄化技術の実用化においても、大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。