

氏名	お尾 崎 裕 謙
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2938号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Effect of Si and Other Elements Modification on the Photocatalytic Activities of Titanias Prepared by the Glycothermal Method (グリコサーマル法により作製したチタニア光触媒に対するSiおよび種々の元素の修飾効果)
論文調査委員	(主査) 教授 井上正志 教授 江口浩一 教授 田中庸裕

論文内容の要旨

光触媒作用を利用した有害有機物質の除去・超親水性などが、近年活発に研究されている。チタニアは、比較的安価であり化学的にも安定などの理由から、光触媒材料として最も広く用いられている。一方、グリコサーマル法により様々な酸化物が直接得られることが報告されており、チタニアについても、チタンアルコキシドをグリコール中でオートクレーブ処理することで高表面積を持つアナタース型チタニアの微結晶が得られること、反応組成に少量のSi源を添加することによってさらに高表面積で熱安定性に優れたSi修飾チタニアが得られることが報告されている。本論文は、グリコサーマル法により作製したSi修飾チタニアキセロゲルを高温でアンモニア処理した試料が可視光域に大きな吸収を持つことを見出し、この生成物が可視光照射下で高い光触媒活性を持つことを明らかにしたものであり、6章からなっている。得られた主な成果は次の通りである。

第一章では、グリコサーマル法により作製したSi修飾チタニアキセロゲルの物性および紫外光照射下における光触媒性能について述べている。グリコサーマル反応後、温度を保ったまま溶媒を留去することで、Si修飾チタニアキセロゲルを作製し、この触媒を用いて、紫外光照射下における種々の有機色素の光触媒分解試験を行ったところ、本触媒が市販の高活性チタニアP-25に比べ高い活性を示すことを見出した。

第二章では、Si修飾チタニアキセロゲルを窒化処理して得たN-Si共ドーブチタニアの物性および可視光照射下における光触媒性能について述べている。Si修飾チタニアキセロゲルを高温でアンモニア処理後、空气中アニール処理することで得たN-Si共ドーブチタニアが、400～550nmの波長域に大きな吸収を有し、可視光照射下におけるローダミンBおよびアセトアルデヒドの光触媒分解に比較的高い活性を示すことを見出した。また、アンモニア処理後の試料は、いずれも極めて低い光触媒活性しか示さず、空气中でアニール処理を施すことで、光触媒活性が向上することを見出した。

第三章では、N-Si共ドーブチタニアの光触媒活性に対するSi修飾量およびアニール処理の効果について述べている。Si/Ti仕込み比を0～0.5まで変化させたSi修飾チタニアを、600℃で1時間NH₃処理後、空气中種々の温度(400～600℃)でアニール処理を施した試料を作製し、Si修飾量およびアニール処理温度がN-Si共ドーブチタニアの光触媒活性に及ぼす影響について検討している。Si修飾量がドーブされた窒素の量および光触媒活性に大きく寄与していることを明らかにし、また、アニール処理温度をより高い温度(500℃)で行うと、ドーブされた窒素の量は減少してしまうものの、酸素欠陥量が減少し、光触媒活性が向上することを見出した。

第四章では、Si以外の種々の元素(B, Mg, Al, P, Zn, Ga)で修飾したチタニアを窒化処理し、得られた触媒の物性および可視光照射下における光触媒性能について述べている。種々の修飾チタニアにNドーブした試料を作製したところ、N-P共ドーブチタニアが400～550nmの波長域に大きな吸収を持つことを認め、このN-P共ドーブチタニアが、N-Si共ドーブチタニア同様、可視光照射下におけるアセトアルデヒドの光触媒分解に高い活性を示すことを見出した。また、光触媒活性と

TiO₂構造中にドーパされたNの量には相関があることを明らかにした。

第五章では、バナジウムを担持したN-Si共ドーパチタニアの可視光照射下における光触媒性能について述べている。含浸法によりN-Si共ドーパチタニアに種々の量のバナジウムを担持した試料を作製し、可視光照射下における気相アセトアルデヒド光触媒分解活性を検討したところ、極めて少量のバナジウム ($V/Ti=0.0001\sim 0.001$) を担持すると活性が向上し、 $V/Ti=0.001$ のときに最大で約4倍活性が向上することを見出した。また、ESR測定により、担持されたバナジウム種が光励起により生成した電子を受け取り、電子-正孔の再結合を抑制することを明らかにした。

第六章では、N-Si共ドーパチタニア光触媒への鉄担持効果について検討している。N-Si共ドーパチタニアに、鉄を担持すると活性が大幅に向上し、鉄担持量が $Fe/Ti=0.03$ の試料は無担持の試料に比べ約12倍高い活性を示すことを見出した。鉄担持効果について調べるため、種々の条件下でのESR測定を検討したところ、鉄を添加したN-Si共ドーパチタニアでは、可視光照射時に観測されるドーパされたN種によるシグナルの強度が大幅に増大し、鉄担持により電子-正孔の再結合が抑制されていることが示唆された。また、光励起されFe上に移った電子が、空気中では酸素分子へ速やかに移動していることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、グリコサーマル法により作製したSi修飾チタニアキセロゲルを高温でアンモニア処理した試料が可視光域に大きな吸収を持つことを見出し、この生成物が可視光照射下で高い光触媒活性を持つことを明らかにしたものであり、得られた成果は以下のとおりである。

1. グリコサーマル法により作製したSi修飾チタニアキセロゲルを用いて、紫外光照射下における種々の有機色素の光触媒分解試験を行い、この触媒が市販の高活性チタニアP-25に比べ高い活性を示すことを見出した。
2. Si修飾チタニアキセロゲルを高温でアンモニア処理後、空气中アニール処理することで得たN-Si共ドーパチタニアが、400~550nmの波長域に大きな吸収を有し、可視光照射下におけるローダミンBおよびアセトアルデヒドの光触媒分解に比較的高い活性を示すことを見出した。また、Si修飾量がドーパされる窒素の量および光触媒活性に大きく寄与していること、アニール処理をより高い温度(500℃)で行うと、ドーパされた窒素の量は減少してしまうものの、酸素欠陥量が減少し光触媒活性が向上することを明らかにした。
3. Si以外の種々の元素(B, Mg, Al, P, Zn, Ga)で修飾したチタニアにNドーパした試料を作製したところ、N-P共ドーパチタニアが400~550nmの波長域に大きな吸収を持つことを認め、このN-P共ドーパチタニアが、N-Si共ドーパチタニア同様、可視光照射下におけるアセトアルデヒドの光触媒分解に高い活性を示すことを見出した。
4. N-Si共ドーパチタニアに、少量のバナジウムおよび鉄を担持すると活性が大幅に向上することを見出した。バナジウム担持の場合、 V/Ti 比が0.001のとき、無担持の試料に比べ約4倍活性が向上し、鉄担持では、 Fe/Ti 比が0.03のときに約12倍活性が向上することを見出した。また、種々の条件下でのESR測定により、これら遷移金属種が光励起により生成した電子を受け取り、電子-正孔の再結合を抑制することを明らかにした。

これらの結果は、グリコサーマル法を用いて作製した種々の修飾チタニアの特性を明らかにしたものであり、また、可視光照射下でも高い活性を示す光触媒材料の設計指針を与えるものである。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値があるものと認める。また、平成20年1月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認められた。