

(論文内容の要旨)

本論文は、種々の構造をもつ金属酸化物ナノ構造体の調製と光触媒水素発生反応への利用を論じた研究結果をまとめたもので、高度に制御された各種の1次元材料を始めとする各種ナノ構造材料の調製に成功し、それらが高い水素発生光触媒活性を示すことなど多くの新たな知見を明らかにした。ナノ材料としては、破碎状ナノ粒子、球状微粒子、ナノフラワー、ナノワイヤー、ナノチューブ、あるいはナノロッド等、種々の形態をとる酸化チタンナノ構造体を、種々の条件下、水熱合成法により精密に作製し、得られた材料の形状や結晶性を調べると共に、水素発生用光触媒として利用し、その光触媒活性の向上を図っており、7章からなっている。

第1章は序論で、エネルギー技術に関連するナノ構造を有する金属酸化物材料に関して、とりわけ光エネルギーを駆動力とする水素発生用光触媒に焦点を絞り、ナノサイズの一次元構造をとる優位性、ならびに光化学的に安定かつ加工法が比較的容易で柔軟性に富む酸化チタンを利用する利点を列挙して、本論文の背景と目的を明確化している。

第2章では、チタニウムブトキシドを出発原料として水熱合成法により酸化チタンの多孔質ナノ結晶を作製し、粉末 X 線回折測定、走査型電子顕微鏡観察、および透過型電子顕微鏡観察から結晶粒径 8 nm のアナターゼ構造をもつ比表面積 215 m²/g の酸化チタンを得、これを 500°C で焼成した酸化チタンを、水からの水素発生用光触媒として利用すると、市販の酸化チタン微粒子 (石原産業社製 ST-01, 4 μmol/ g·h) よりも 4 倍高い光触媒活性 (16 μmol/ g·h) を発現することを明らかにしている。

第3章では、粒子サイズを 250 nm から 2.5 μm の範囲で作分けすることが可能な花卉状酸化チタンナノ構造体 (ナノフラワー) を、テンプレートの利用を必要としない、簡便な水熱合成法により作製することに成功した。特徴的な花卉状の構造を有することから、その比表面積は著しく増大し、350.7 m²/g の微粒子を得た。水素発生時の光触媒活性は 68.4 μmol/ g·h であり、さらに 500°C で焼成すると、アナターゼ結晶相の比率が増大し、ST-01 を上回る光触媒活性 (117.6 μmol/ g·h) を得ることができた。

第4章では、市販の酸化チタン粉末 (デグサ P-25) を出発原料として、10 M 水酸化ナトリウム中 150°C で3時間反応させる1段階の水熱合成プロセスにより、酸化チタンナノワイヤーを調製した。調製後の焼成操作に関して、300°C から 1000°C の範囲で系統的に酸化チタンナノワイヤーの結晶相の変化を検討した結果、300°C –400°C では一次元構造を保持しつつ、TiO₂ (B)構造をとることが判明し、500°C –800°C では、アナターゼに相転移することがわかった。さらに 900°C –1000°C で焼成すると、ワイヤーの一部はロッド構造と変化しながらルチルに相転移することを明らかにした。これらの水素発生に関する光触媒活性

を比較すると、調製後の焼成 (500°C) を経た酸化チタンナノワイヤー (19.1 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$) は、原料 P-25 (1.6 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$) よりも高活性であることがわかった。

第5章においては、市販の酸化チタン粉末 (デグサ P-25) を出発原料として、10 M 水酸化ナトリウム中で酸化チタン由来のナノチューブ (直径 10 nm-20 nm) を創製した。水熱合成後の焼成温度を 300°C にすると、 TiO_2 (B)構造のナノチューブが得られ、400°C のときは、ナノチューブはナノ微粒子に構造を変えつつ、アナターゼ相へと転移する (TiO_2 (B)構造も残存している二相系である) ことを明らかにした。さらに 700°C 以上で焼成すると、微粒子はアナターゼ相からルチル相へと転移することを確認した。水素発生の光触媒活性を比較すると、微粒子 (P-25: 1.6 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$) よりも一次元ナノ構造体 (284 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$) と 100 倍以上の高活性を達成した。

第6章においては、炭酸ストロンチウム、酸化タンタル (V) 酸化チタンを原料として、1000°C の固相反応により、タンタル酸ストロンチウム/チタン酸ストロンチウム複合光触媒の調製に成功した。この複合触媒を含む水溶液に水銀ランプを照射すると、 $\text{Sr/Ta/Ti} = 2/0.5/1.5$ (モル比) の時に最大 138 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ という非常に高い効率で水素発生が可能であることを明らかにした。

第7章では、結論としてこれらの研究の意義を論じた。本研究では、環境調和性に優れた酸化チタンを中心とする先進ナノ材料の精密サイズ制御法ならびに 1 次元形態制御法を開発し、水素製造用光触媒として応用し、従来材料に比べて大幅に高い水素製造能を得ることに成功している。特に第5章で得られた二相系触媒については、1 次元構造をもったナノ材料で 284 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ という高い活性を示しており、構造機能相関を考える上で大変興味深い結果を示している。これらの高比表面積と高分散性を兼ね備えたナノ材料を作製する手法は、高い汎用性を有しており、酸化チタンによる水素発生のみならず、他の様々な金属酸化物材料による光触媒反応にも応用が可能であり、さらには光触媒としての用途のみならず、次世代太陽電池用の電極をはじめとする種々のナノデバイス・量子デバイスへの応用が期待される。すなわち、次世代のエネルギー科学基盤技術を構築する上で、光電変換系を軸とした新しいエネルギー変換・利用システム開発に大きく貢献できるものと期待される。

氏名	チャトゥロン チッタプッティ
----	----------------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、従来粉末微結晶で用いられてきた酸化チタンの創製条件を制御し種々の金属酸化物ナノ構造体を調製するとともに、結晶構造を制御し、高い水素生成活性を有する光触媒の開発を目的としてなされたものであり、得られた主な研究成果は以下のとおりである。

1. 一段階で各種形状を制御できる水熱合成法により作製した酸化チタン多孔質ナノ微粒子の光触媒活性は、水素発生量 $81 \mu\text{mol}$ (以下同一反応容器条件下 5 時間の水素生成量) と、市販の酸化チタン微粒子 P-25 に比べて 10 倍近い水素製造能を得ている。

2. 光触媒活性は表面積依存性であるとの仮定の下、上記合成過程にアルカリ表面処理を加えることにより得られたナノフラワー状酸化チタンは、ナノ構造体比表面積の大幅な増大 ($350 \text{ m}^2/\text{g}$) を実現した。合成初期過程の温度を 150°C に精密に設定して 3 日間反応させると、酸化チタンナノ微粒子の形状は、ワイヤー状に変わることを見出した。この酸化チタンナノワイヤーの光触媒水素製造能は、ナノ微粒子の 6.8 倍まで増大する (水素発生量 $551 \mu\text{mol}$) ことがわかった。

3. 一方、合成初期過程温度を 110°C に精密に設定して 24 時間反応させると、酸化チタンナノチューブが形成することを見出した。ナノチューブは、他の形状の酸化チタンよりも高活性であり、表面積が少ないにもかかわらず最大で $1313 \mu\text{mol}$ ($284 \mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{h}$) の水素が発生し、1 次元形態の優位性が観察された。

4. さらに、酸化チタンナノワイヤーやナノチューブ触媒表面に白金を担持させると、水素発生量が、担持前の 10 倍に増大した。焼成する温度を調整して結晶相を制御して単位面積当たりの光触媒活性を比較すると、アナターゼ > 酸化チタン (B) > ルチル > チタン酸という序列になり、活性は結晶構造依存性であることが明確となった。

5. 炭酸ストロンチウム、酸化タンタル (V)、酸化チタンを原料として、 1000°C の固相反応により、タンタル酸ストロンチウム/チタン酸ストロンチウム複合触媒の調製に成功した。この複合触媒を含む水溶液に水銀ランプを照射すると、 $\text{Sr}/\text{Ta}/\text{Ti} = 2/0.5/1.5$ (モル比) の時に最大 $138 \mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{h}$ という非常に高い水素発生能が見いだされた。

以上、本論文は、高比表面積と高分散性を兼ね備えたナノ材料を作製する高い汎用性を有する手法を提供しており、水素発生のみならず、太陽電池など様々な光電変換系を軸とした新しいエネルギー変換・利用システムに大きく貢献できるものであり、得られた成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 20 年 7 月 23 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。