

学 位 論 文 題 名

Studies on the Intrinsic Dependence of Photocatalytic Activities on Structural and Physical Properties of Titanium(IV) Oxide Photocatalysts

（酸化チタン(IV) の構造・物性に対する光触媒活性の
本質的な依存性の解明に関する研究）

学位論文内容の要旨

光触媒反応は、光触媒と呼ばれる材料が光を吸収して生じる励起電子と正孔が光触媒表面の化学物質をそれぞれ還元、酸化することによって起こる反応であり、反応の前後で光触媒が変化しないことが特徴である。したがって、光が照射されれば半永久的に使用できる。水中あるいは空気中の有機化合物の酸化分解による環境浄化や、この酸化分解反応に加えて、光触媒の表面が光によって超親水化する現象を利用した建物外壁やガラスのセルフクリーニング作用のある製品などがすでに実用化されている。代表的な光触媒である酸化チタンについて、製造法や原料、処理法などが異なる場合には、おなじ酸化チタン、すなわち TiO_2 という組成をもつものでもその活性が大きく異なることが知られている。したがって、光触媒活性が光触媒の構造・物性に依存することは容易に想像でき、高活性化すなわち一定量の光照射時により速く光触媒反応を進行させるために構造・特性を制御しようとする研究がさかんに行われているが、実際には、光触媒活性と構造・物性の間にどのような本質的な関係があるのかを知ることは非常に難しい。その理由の1つは、光触媒のそれぞれの構造・物性が独立に変化することはなく、互いに関連しており、1つの構造・物性の影響だけを抽出することが不可能であるためである。これは、光触媒に限らず材料化学に普遍的な問題点であるといえる。2つめの理由は、光触媒の原理から考えてどのような構造・物性が影響をあたえるのかが明確でないことにある。光を要しない通常の触媒反応では、構造がきまった活性点上で反応進行するため、その活性点を定量すれば活性は求められるが、光触媒にはそのような活性点がなく、光触媒のバルクと表面のさまざまな構造・物性が関与すると予想されるため、どのような構造・物性を対象にすればいいのかが不明である。3つめは、光触媒のような粉末材料では、その構造・特性に分布があるため、それをどのように評価し、光触媒活性との相関を考えるかが定まっていないことにある。

本論文は、以上述べた背景にもとづいて、酸化チタンの光触媒活性がどのような構造・物性に依存するかについての本質的な解明をめざして行った3つの研究の成果を第2章～第4章にまとめたものであり、緒言を述べた第1章と結論を述べた第5章をくわえた構成となっている。

第1章では、研究の背景と概要について述べている。

第2章では、市販品など入手可能な40種類の酸化チタン光触媒のそれぞれについて、比表面積、格子欠陥量、一次粒子径、二次粒子径、アナタース結晶の存在の有無、および、ルチル結晶の存在の有無という6種の構造・物性と、銀塩水溶液からの酸素発生、メタノール水溶液からの水素発生、酢酸水溶液からの二酸化炭素発生、気相アセトアルデヒドからの二酸化炭素発生、および、L-リシンからのピペコリン酸生成という典型的かつ条件が大きく異なる5種類の反応に対する活性を調べ、光触媒活性と構造・物性の相関を統計的手法により解析した結果を述べている。この手法により、従来の方法では知ることができない、互いに関係する構造・物性のうちのそれぞれが独立に光触媒活性にあたえる影響を抽出することにはじめて成功し、本質的な依存性を明らかにした。得られた依存性の多くは、従来から根拠なく信じられてきたものと一致したが、これまでにない新しい知見も数多く得られ、高活性酸化チタン光触媒の設計・開発に有用な結果が得られた。

第3章では、市販酸化チタン光触媒のうちで、もっとも広く利用されるとともにもっとも高い光触媒活性を示す光触媒の1つであるデグサP25の構造と光触媒活性について、結晶組成という重要な構造特性の解析に基づいて行った研究について述べている。P25はアナタースとルチルという2種の結晶の混合物であることはわかっているが、それぞれの結晶の正確な分率やアモルファスの有無については十分には検討されてこなかった。材料化学の分野においては、調製時にすでに結晶混合物である試料中のそれぞれの結晶の分率の評価は、それぞれの結晶を単離して標準試料として検量線を作成できるときのみ可能であるが、これまでにそのような例はなかったからである。ここでは、P25中のアナタースとルチルをそれぞれ単離し、これをもとにしてアナタース/ルチル/アモルファスの組成比を正確にもとめることにはじめて成功した。これと同時に、P25中の組成比は不均一であり、一定の組成を決定できないことも明らかにした。さらに、P25中にアナタースとルチルが共存することによる光触媒活性の相乗効果の有無について検討した結果、P25はアナタース、ルチルおよびアモルファスの単純な混合物として振舞い、相乗効果があるとする従来の通説を否定する結論を得た。

第4章は、光触媒活性に影響をあたえるあらたな構造特性として、微粒子の外形に着目して研究を行った。メソサイズ、すなわち数十ナノメートルから数百ナノメートルのサイズの粒子の形がオングストロームサイズの領域で起こる化学反応に影響をあたえるとは考えにくい、特定の格子面を露出した多面体形状の単結晶粒子では結晶性が高く、結果として励起電子—正孔の再結合中心となる格子欠陥が少なくなるために光触媒活性が向上することが期待できる。ここでは、塩化チタン(IV)と酸素の気相反応およびチタン酸ナノワイヤの水熱処理により、それぞれ、十面体および八面体の外形をもつメソサイズのアナタース微粒子を調製することに成功した。これらの多面体形状酸化チタン微粒子は、従来の酸化チタンを大きく上回る光触媒活性を示した。構造・物性を従来のものと比較することによって、高活性光触媒に要求される構造・物性としての結晶外形が重要であることを提唱した。

第5章では、研究のまとめと結論について述べている。これまで、光触媒活性の構造・物性に対する依存性に関する通説がほとんど根拠のない経験的なものであったのに対し、本論文の研究では、入手可能な多数の酸化チタン光触媒に対して網羅的に活性と構造・物性をしらべ、両者の関係を統計的な手法によって解析することによって、それぞれの構造・物性の影響を抽出することに成功し、普遍的な相関関係を提唱するものである。また、代表的な市販酸化チタン光触媒であるデグサP25について、これまで正確に評価されることがなかった結晶相の組成をはじめて明らかにするとともに、通説であるアナタースとルチルの共存による相乗効果がないことを確認した。さらに、これまでは顧みられることがなかった

光触媒粒子の外形に着目し、新規に開発した手法により十面体および八面体形状のメソサイズのアナタース型酸化チタン粒子を調製することに成功するとともに、これらが従来品を大きく上回る活性を示すことを明らかにした。これらの研究成果は、従来までの光触媒の研究にはなかった独創的な視点をもって光触媒活性の構造・物性依存性を解明したものであるといえる。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	大 谷	文 章
副 査	教 授	嶋 津	克 明
副 査	教 授	中 村	博
副 査	准教授	阿 部	竜

学 位 論 文 題 名

Studies on the Intrinsic Dependence of Photocatalytic Activities on Structural and Physical Properties of Titanium (IV) Oxide Photocatalysts

(酸化チタン(IV) の構造・物性に対する光触媒活性の本質的な依存性の解明に関する研究)

光触媒反応は、光触媒と呼ばれる材料が光を吸収して生じる励起電子と正孔が光触媒表面の化学物質をそれぞれ還元、酸化することによって起こる反応であり、反応の前後で光触媒が変化しないことが特徴である。したがって、光が照射されれば半永久的に使用できる。水中あるいは空気中の有機化合物の酸化分解による環境浄化や、この酸化分解反応に加えて、光触媒の表面が光によって超親水化する現象を利用した建物外壁やガラスのセルフクリーニング作用のある製品などがすでに実用化されている。代表的な光触媒である酸化チタンについて、製造法や原料、処理法などが異なる場合には、おなじ酸化チタン、すなわち TiO_2 という組成をもつものでもその活性が大きく異なることが知られている。したがって、光触媒活性が光触媒の構造・物性に依存することは容易に想像でき、高活性化すなわち一定量の光照射時により速く光触媒反応を進行させるために構造・特性を制御しようとする研究がさかんに行われているが、実際には、光触媒活性と構造・物性の間にどのような本質的な関係があるのかを知ることは非常に難しい。その理由の1つは、光触媒のそれぞれの構造・物性が独立に変化することではなく、互いに関連しており、1つの構造・物性の影響だけを抽出することが不可能であるためである。これは、光触媒に限らず材料化学に普遍的な問題点であるといえる。2つめの理由は、光触媒の原理から考えてどのような構造・物性が影響をあたえうるのかが明確でないことにある。光を要しない通常の触媒反応では、構造がきまった活性点上で反応進行するため、その活性点を定量すれば活性は求められるが、光触媒にはそのような活性点がなく、光触媒のバルクと表面のさまざまな構造・物性が関与すると予想されるため、どのような構造・物性を対象にすればいいのかが不明である。3つめは、光触媒のような粉末材料では、その構造・特性に分布があるため、それをどのように評価し、光触媒活性との相関を考えるかが定まっていないことにある。本研究では、以上述べた背景にもとづ

いて、酸化チタンの光触媒活性がどのような構造・物性に依存するかについての本質的な解明をめざして行った。

まず、市販品など入手可能な40種類の酸化チタン光触媒のそれぞれについて、比表面積、格子欠陥量、一次粒子径、二次粒子径、アナタース結晶の存在の有無、および、ルチル結晶の存在の有無という6種の構造・物性と、銀塩水溶液からの酸素発生、メタノール水溶液からの水素発生、酢酸水溶液からの二酸化炭素発生、気相アセトアルデヒドからの二酸化炭素発生、および、L-リシンからのピペコリン酸生成という典型的かつ条件が大きく異なる5種類の反応に対する活性を調べ、光触媒活性と構造・物性の相関を統計的手法により解析した結果を述べている。この手法により、従来の方法では知ることができない、互いに関係する構造・物性のうちのそれぞれが独立に光触媒活性に与える影響を抽出することにはじめて成功し、本質的な依存性を明らかにした。得られた依存性の多くは、従来から根拠なく信じられてきたものと一致したが、これまでにない新しい知見も数多く得られ、高活性酸化チタン光触媒の設計・開発に有用な結果が得られた。

つぎに、市販酸化チタン光触媒のうちで、もっとも広く利用されるとともにもっとも高い光触媒活性を示す光触媒の1つであるデグサP25の構造と光触媒活性について、結晶組成という重要な構造特性の解析に基づいて検討した。P25はアナタースとルチルという2種の結晶の混合物であることはわかっているが、それぞれの結晶の正確な分率やアモルファスの有無については十分には検討されてこなかった。材料化学の分野においては、調製時にすでに結晶混合物である試料中のそれぞれの結晶の分率の評価は、それぞれの結晶を単離して標準試料として検量線を作成できるときのみ可能であるが、これまでにそのような例はなかったからである。本研究では、P25中のアナタースとルチルをそれぞれ単離し、これをもとにしてアナタース/ルチル/アモルファスの組成比を正確にもとめることにはじめて成功した。これと同時に、P25中の組成比は不均一であり、一定の組成を決定できないことも明らかにした。さらに、P25中にアナタースとルチルが共存することによる光触媒活性の相乗効果の有無について検討した結果、P25はアナタース、ルチルおよびアモルファスの単純な混合物として振舞い、相乗効果があるとする従来の通説を否定する結論を得た。

さらに、光触媒活性に影響をあたえるあらたな構造特性として、微粒子の外形に着目して研究を行った。メソサイズ、すなわち数十ナノメートルから数百ナノメートルのサイズの粒子の形がオングストロームサイズの領域で起こる化学反応に影響をあたえるとは考えにくい、特定の格子面を露出した多面体形状の単結晶粒子では結晶性が高く、結果として励起電子-正孔の再結合中心となる格子欠陥が少なくなるために光触媒活性が向上することが期待できる。ここでは、塩化チタン(IV)と酸素の気相反応およびチタン酸ナノワイヤの水熱処理により、それぞれ、十面体および八面体の外形をもつメソサイズのアナタース微粒子を調製することに成功した。これらの多面体形状酸化チタン微粒子は、従来の酸化チタンを大きく上回る光触媒活性を示した。構造・物性を従来のものと比較することによって、高活性光触媒に要求される構造・物性としての結晶外形が重要であることを明らかにした。

以上のとおり、これまでの光触媒活性と構造・物性の相関についての科学的根拠のない経験的な通説を、独創的な手法によって精査するとともに、新たな手法によって高活性な光触媒を開発することに成功したものである。これらは、光触媒の本質的な理解に迫る基礎的、学術的な成果のみならず、実際の高活性光触媒の開発に直接結びつくものであり、環境化学に関わる材料設計および開発に貢献するものである。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また、研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。