

平成 25 年度

博士 学 位 論 文

内 容 の 要 旨

及 び

審 査 結 果 の 要 旨

(平成 26 年 3 月)

近畿大学大学院

総合理工学研究科

学位論文審査結果の報告書

氏 名 北野 翔

生 年 月 日 (昭和)・平成 61年 5月29日

本 籍 (国籍) 大阪府

学位の種類 博 士 (工 学)

学位記番号 工 第 203 号

学位授与の条件 学位規程第5条該当
(博士の学位)

論 文 題 目 Studies on photocatalytic performance of metal-ion modified titanium oxide and its working mechanism under visible light irradiation (可視光照射下における金属イオン修飾酸化チタンの光触媒特性と反応機構に関する研究)

審 査 委 員

(主 査) 古南 博



(副主査) 岩崎 光伸



(副主査) 松尾 司



(副 査)



(副 査)



論文内容の要旨

近年、室内における空気汚染が社会的な問題になっており、居住空間に存在する有機化学種、特にシックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒドなどの揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) の有害性が指摘されている。これらの問題に対する有力な解決策として、光触媒が注目されている。光触媒は、そのバンドギャップに相当するエネルギーを有する光を照射されると、価電子帯の電子が伝導帯に励起することで正孔と励起電子を生成し、それぞれで酸化反応・還元反応を起こすことが知られている。代表的な光触媒である酸化チタン (TiO_2) は有機化合物の分解に対して優れた光触媒活性を有しており、化学的に安定でかつ安価であることや人体に無害であることから、環境浄化など様々な分野で応用されている。 TiO_2 の光触媒作用を利用するためには紫外光の照射が必要であるが、生活空間に存在する太陽光や室内光などの光に含まれる紫外光は微量であり、 TiO_2 の光触媒作用を利用するためには不十分である。そのため、生活空間でも豊富に存在する可視光によって駆動する高活性な可視光応答型光触媒の開発が求められている。

現在までに、可視光応答型光触媒を開発するための様々な方法が報告されてきたが、その一つとして金属化合物の表面修飾による TiO_2 の可視光応答化という方法がある。この方法は、異種元素を結晶格子内に挿入するドーピング法とは異なり、 TiO_2 の表面にのみ金属化合物を修飾する方法である。 TiO_2 のバンドギャップ間に不純物準位を形成し可視光応答化させるドーピング法に対し、表面修飾では金属化合物と TiO_2 間で電荷移動が起こるため、ドーピングされた元素のように励起子の再結合中心にならないという利点がある。近年、新たな修飾法を用いた光触媒として、銅イオンを修飾したルチル型 TiO_2 がVOCの分解に高い活性を示すことが報告された。この修飾法を用いて、他の金属イオンを修飾した TiO_2 触媒にも興味を持たれる。

一方、 TiO_2 をベースとする修飾型光触媒は、様々な化合物を用いた可視光応答型光触媒が報告されているが、触媒活性に大きく寄与する重要な因子である TiO_2 の物性が光触媒特性に与える影響に関する研究はほとんど報告されていない。また、修飾した金属化合物と TiO_2 間における電荷移動を詳細に解析した報告も極めて少ない。多種多様な TiO_2 を用いることができるこの光触媒系において、 TiO_2 物性と光触媒活性の相関、および電荷移動機構を検討することは、高活性な修飾型光触媒を設計する上で非常に重要である。

そこで本研究は、 TiO_2 への金属イオン修飾に着目し、物性活性相関、金属イオン修飾物の状態解析・制御、様々なキャラクタリゼーションによる駆動機構の解析を行い、高活性な可視光応答型光触媒の開発を試みた。

本論文は、高活性な新規可視光応答型光触媒の開発とその光触媒特性および駆動機構の解析、さらに開発した触媒の応用に関して4章に分けて論述するものである。

第1章では、様々な金属イオンをTiO₂に修飾し、可視光照射下におけるVOCの分解活性を評価するとともに、高い活性を示した触媒に関してTiO₂物性が光触媒活性に与える影響を調べた。吸着平衡法を用いてTiO₂に様々な金属イオンを修飾した。全ての試料が可視光領域に光吸収を発現し、金属イオンの種類によって異なる吸収特性を示した。これらの触媒を用い、可視光照射下においてアセトンの分解反応を行なったところ、ほぼ全ての試料が光触媒活性を示した。とくに、ロジウムイオン (Rh³⁺) を修飾したTiO₂が高い活性を示した。次に、Rh³⁺を修飾したTiO₂ (Rh³⁺/TiO₂) に着目し、TiO₂物性がRh³⁺/TiO₂の光触媒活性に与える影響を検討した。本研究室で開発されたHyCOM法 (ソルボサーマル法の一つで、アルカリ金属などの不純物を含まずにTiO₂を合成でき、その後の焼成により物性を広範囲で連続的に変化させることができる) を用いて合成し、様々な温度で焼成して物性を制御したTiO₂ (HyCOM-TiO₂) にRh³⁺を修飾した後、可視光照射下において2-プロパノールの分解反応を行なった。Rh³⁺/TiO₂の光触媒活性は、TiO₂の焼成温度に対して550°Cを最高活性とする火山型の序列を示した。このことから、Rh³⁺/TiO₂の触媒活性にはTiO₂の比表面積と結晶性が最も大きく影響することが示唆された。多種多様な物性を有する市販のTiO₂にRh³⁺を修飾し、アセトアルデヒドの分解反応を行なったところ、TiO₂の比表面積に対して火山型の序列が得られたことから、基質吸着量に寄与する比表面積と電子伝導性に寄与する結晶性のバランスが、Rh³⁺/TiO₂の高活性化に重要であることが明らかになった。また、可視光照射下においてRh³⁺/TiO₂はVOCを完全無機化できることも確認された。さらに、Rh³⁺/TiO₂はドーピング法によって合成した窒素ドーパTiO₂よりも約5倍高い活性を示した。

以上の結果から、TiO₂へのRh³⁺修飾と物性活性相関の検討により、高活性な新規可視光応答型光触媒の開発に成功した。

第2章では、様々なキャラクタリゼーションにより可視光照射下におけるRh³⁺/TiO₂の電荷移動と全体の駆動機構、およびRh³⁺の機能を詳細に解析した。XAFS測定の結果より、TiO₂表面上に修飾されたRh種は3価で存在していることが確認された。また、Rh³⁺はほとんどが単核で存在しており非常に高分散な状態であることが明らかになった。次に、電気化学測定、光電気化学測定および光音響分光測定により、Rh³⁺とTiO₂間における電荷移動を解析した。可視光照射下における実験から、Rh³⁺/TiO₂の可視光応答性は、修飾したRh³⁺からTiO₂の伝導帯への電荷遷移に起因することがわかった。すなわち、Rh³⁺は可視光照射下における電子インジェクターとして機能していることが明らかになった。さらに、暗所下または紫外光照射下における実験から、Rh³⁺が酸素の還元を促進する助触媒としても作動しており、多機能性を有していることが判明した。

第3章では、TiO₂の物性を変化させない条件でRh³⁺/TiO₂に焼成処理を行い、修飾されたRh³⁺の状態のみを変化させて、Rh³⁺/TiO₂の光触媒特性への影響を検討した。あらかじめ高温で焼成したHyCOM-TiO₂にRh³⁺を修飾した後、再び焼成処理を行った。焼成した試料は、TiO₂の物性に变化は見られなかった。一方、試料の光吸収は、焼成温度の上昇に伴い吸収強度の増大が見られた。これらの触媒を用い、可視光照射下においてアセトンの分解反応を行ったところ、焼成温度に対して350°Cを最高活性とする火山型の序列を示した。これらの触媒上のRh種に対して、XAFS測定を行ったところ、350°Cまでの焼成温度において、TiO₂表面に修飾されたRh³⁺に配位していると考えられるOHまたはH₂Oが脱離し、350°C以上の焼成温度において、Rh種が徐々に凝集していることが示唆された。すなわち、焼成温度が低温の領域においては、単核状態を維持しつつ可視光吸収強度の増加したため活性が向上し、高温の領域においては、VOC酸化の活性点であるRh種の凝集が進行したため活性が低下したと考えられる。

第4章では、有用な物質を生成する選択酸化反応へRh³⁺/TiO₂を適用することを検討した。また、様々な金属イオン修飾TiO₂を選択酸化反応に用いることを試みた。可視光照射下、モデル反応として水溶媒中でのベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの選択酸化にRh³⁺/TiO₂を用いたところ、転化率100%において選択率97%という良好な結果を得た。また、ベンジルアルコールとその酸化生成物のTiO₂への吸着特性を調べたところ、吸着量と酸化速度に比例関係が得られた。すなわち、ベンジルアルコールの吸着量に対してベンズアルデヒドの吸着量が極めて少ないため、ベンジルアルコールとベンズアルデヒドの酸化速度に大きな差が生じ、高い選択性が得られたと考えられる。次に、結晶相の異なるTiO₂に様々な金属イオンを修飾し、可視光照射下での選択酸化反応に適用した。ルテニウムイオン (Ru³⁺) を修飾したアナターズ型TiO₂およびアナターズ型・ルチル型混合TiO₂ (Ru³⁺/TiO₂)、パラジウムイオン (Pd²⁺) を修飾したルチル型TiO₂ (Pd²⁺/TiO₂) が高い活性を示した。特に、Ru³⁺/TiO₂は金属イオン修飾TiO₂の中で最高の反応速度と選択率を示した。以上の結果から、Rh³⁺/TiO₂はVOC分解だけではなくアルコールの選択酸化反応にも高い活性を示すことを見出した。また、適切なTiO₂を用いたRu³⁺/TiO₂、Pd²⁺/TiO₂も選択酸化反応に対して有用であることを明らかにした。

全体を総括すると、物性を制御したTiO₂へのRh³⁺表面修飾により、VOC分解に高活性な可視光応答型光触媒を開発するとともに、適切な物性を有するTiO₂に特定の金属イオンを修飾することでアルコールの選択酸化に高い活性を示すことを見出した。本研究は、修飾型TiO₂光触媒の開発や様々な反応系への適用にあたり、触媒設計を行う上で重要な知見になると考えられる。

論文審査結果の要旨

近年、室内における空気汚染が社会的な問題になっており、居住空間に存在する有機化学種、特にシックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒドなどの揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) の有害性が指摘されている。これらの問題の解決策として、酸化チタン (TiO_2) 光触媒が注目されている。 TiO_2 の光触媒作用を利用するためには紫外光の照射が必要であるが、生活空間に存在する太陽光や室内光などの光に含まれる紫外光は微量であり、 TiO_2 の光触媒作用を利用するためには不十分である。そのため、生活空間でも豊富に存在する可視光によって駆動する高活性な可視光応答型光触媒の開発が求められている。

本研究は、 TiO_2 への金属イオン修飾に焦点をあて、物性活性相関、金属イオン修飾物の状態解析・制御、様々なキャラクタリゼーションによる駆動機構の解析を行い、高活性な可視光応答型光触媒の開発を試みている。本論文は、高活性な新規可視光応答型光触媒の開発と光触媒特性および駆動機構の解析、さらに開発した触媒の応用に関して、その内容を4章に分けて論述したものである。

第1章では、 TiO_2 へ様々な金属イオン修飾を行うとともに、物性活性相関を検討することで高活性な新規可視光応答型光触媒の開発を試みている。平衡吸着法を用いて TiO_2 に様々な金属イオンを修飾し、可視光照射下において活性評価を行なったところ、ほぼ全ての試料が光触媒活性を示すことを見いだしている。中でも、ロジウムイオン (Rh^{3+}) を修飾した TiO_2 が高い活性を示すことを見いだしている。次に、 Rh^{3+} を修飾した TiO_2 ($\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$) に着目し、 TiO_2 物性が $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ の光触媒活性に与える影響を検討している。物性を広範囲で連続的に変化させることができるHyCOM- TiO_2 を用いて物性活性相関を検討し、 $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ の触媒活性には TiO_2 の比表面積と結晶性が最も大きく影響することを明らかにしている。また、 $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ はドーピング法によって合成された代表的な窒素ドープ TiO_2 よりも約5倍高い活性を示している。

第2章では、様々なキャラクタリゼーションにより可視光照射下における $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ の電荷移動と全体の駆動機構、および Rh^{3+} の機能を解析している。XAFS測定の結果からは、 TiO_2 表面上のRh種が Rh^{3+} の状態で存在していることを明らかにしている。(光)電気化学測定と光音響分光測定では、 Rh^{3+} と TiO_2 間における電荷移動を解析し、 $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ の可視光応答性は、修飾した Rh^{3+} から TiO_2 の伝導帯への電荷遷移に起因することを明らかにしている。さらに、暗所下における実験から、 Rh^{3+} が酸素の還元を促進する助触媒としても作動することを見いだしている。また、化学発光分析により、 $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ の光触媒反応によって実際に生成する活性酸素種を確認している。

これらの実験結果に基づいて、可視光照射下における $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ の電荷移動と駆動機構が明らかにするとともに、 TiO_2 上に修飾された Rh^{3+} が、可視光増感機能および酸素還元機能としての2つの機能を有していることを見いだしている。また、特に Rh^{3+} を修飾した TiO_2 が高い活性を示した理由として、単分散状態で存在する Rh^{3+} が活性サイトとして非常に多く存在すること、 Rh^{3+} 1原子で酸素の二電子還元が可能であることを明らかにしている。

第3章では、 $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ に焼成処理を行い、修飾された Rh^{3+} の状態を変化させた時の光触媒特性への影響を検討している。あらかじめ高温で焼成したHyCOM- TiO_2 に Rh^{3+} を修飾した後、再び焼成処理を行った触媒を用いて可視光照射下においてアセトンの分解反応を行ない、焼成温度に対して 350°C を最高活性とする火山型の序列を示すこと、とくに、 350°C で焼成した触媒は未焼成の触媒よりも1.6倍の活性を示すことを明らかにしている。XAFS測定から 450°C 以上の焼成温度において、Rh種が凝集し始めていることを確認し、これによって活性が急激に低下することを明らかにしている。

第4章では、アルコールの選択酸化反応への $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ の適用および様々な金属イオン修飾 TiO_2 を選択酸化反応に用いることを検討している。可視光照射下、酸素雰囲気、水溶媒中でのベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの選択酸化において、 $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ は転化率100%、選択率97%という良好な結果を示すことや TiO_2 への基質の吸着特性がこの反応系の選択率に起因することを明らかにしている。つまり、ベンジルアルコールの吸着量に対してベンズアルデヒドの吸着量が極めて少なく、酸化を受けにくいことが高い選択性の理由であることを示している。 $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2$ を用いてベンジルアルコール誘導体の選択酸化反応を行なったところ、どの基質においても高い選択率を示すとともに、この反応系がハメット則に従うことを明らかにしている。また、 Rh^{3+} だけでなく適切な結晶相を有する TiO_2 にルテニウムイオン (Ru^{3+})、パラジウムイオン (Pd^{2+}) を修飾した触媒が可視光照射下においてアルコールの選択酸化に高い活性を示すことを見いだしている。

全体を総括すると、物性を制御した TiO_2 への Rh^{3+} 表面修飾により、VOC分解に高活性な可視光応答型光触媒を開発するとともに、適切な物性を有する TiO_2 に特定の金属イオンを修飾することでアルコールの選択酸化に高い活性を示す可視光応答型光触媒の開発を可能にすると主張されている。本研究は、今後の修飾型 TiO_2 光触媒を設計し、様々な反応系に応用する際に重要な指針を提供するものである。

これらの研究内容は学術誌*Chem. Lett., Appl. Catal. B: Environ., Catal. Today*, および*J. Phys. Chem. C* で公表されており、学位論文として高く評価される。

以上、本論文で述べられた知見は、多数の独創性と優れた結果を含み、学術的にも工業的にも価値があり、博士（工学）論文として値すると認めた。