

平成27年2月17日

崇城大学大学院
工学研究科委員会
研究科長 塩谷 捨明 殿

論文審査委員
主査 草壁 克己



論文審査結果の報告 (甲)

論文提出者 江崎 優人 (1214D04)

論文題名 ゴルーゲル法による酸化チタン系複合光触媒の高機能化に関する研究

審査委員 主査 教授 草壁 克己



副査 教授 迫口 明浩



副査 教授 友重 竜一



副査 教授 土橋 和之



論文審査結果の要旨

論文題名

ゴルーゲル法による酸化チタン系複合光触媒の高機能化に関する研究

論文の要旨

本論文は環境水中の汚染物質の除去を対象とした光触媒による光化学反応の高効率化および可視光の利用を目的として、ゴルーゲル法を用いてシリカ-メソポーラスチタニア及び酸化タングステン-チタニア複合光触媒を合成し、その光触媒活性について論じたものであり、第2章は汚染物質が希薄な系に対して高効率で光分解反応を行うために、汚染物質の拡散及び吸着性能を向上させる目的でゴルーゲル法を用いてチタニア内のメソ孔を発達させると共に、比表面積が大きな多孔質材料であるシリカの担持を試みている。その結果、Si/(Si+Ti)のモル比を0.091に調製したシリカ-チタニア複合光触媒では、紫外光照射後2時間でメチレンブルーを検出限界以下まで光分解することができ、従来のチタニア光触媒に比べて10倍以上の反応速度という成果を得ている。メチレンブルーの光分解では、従来のLangmuir型の速度式を仮定して解析する手法から新しく光触媒表面に吸着したメチレンブルーが活性種と反応する過程と、溶液中のメチレンブルーが直接活性種

と反応する過程に分離し、それらを総括した光分解速度式と吸着速度式とからなる連立微分方程式を数値的に解く手法を開発し、各過程の反応速度定数を得ている。その結果、吸着の影響を除外しても $Si/(Si+Ti)$ のモル比 0.091 の複合光触媒が最も活性が高いことや複合光触媒のキャラクタリゼーションの結果を加えて検討したところ、チタニア上のシリカの分散性が反応活性に大きく影響していることを明らかにしている。第3章では、チタニアとの協同効果によって可視光照射下で高い光触媒性能を発揮することが期待される酸化タングステンとの複合化を試み、可視光応答光触媒として酸化タングステン-チタニア複合光触媒を合成している。酸化タングステンは水熱法、酸沈殿法、有機溶媒法の3つの方法で合成し、酸沈殿法で合成した酸化タングステンが最も分散粒子径が小さく、比表面積が大きいことを明らかにしている。そこで酸化タングステンをチタニアゾルと任意の比率で混合し焼成することで酸化タングステン-チタニア複合光触媒を得ている。従来検討されてきた酸化タングステン-チタニア複合光触媒では、数 10mol% 以内の量で酸化タングステン粒子をチタニア表面に分散させて、その光触媒活性を検討しているが、ここでは酸化タングステン微粒子をチタニアゾルと混合させることで、酸化タングステンの含有率が 10、50 および 90% の複合光触媒を合成した結果、50% の酸化タングステンを含有した複合光触媒は、酸化タングステン表面にチタニアが部分的に被覆した粒子がみられ、これらの粒子と液相で成長したほぼ同じ粒子径のチタニア粒子が凝集した構造を持つことで、酸化タングステンとチタニアとの接触効率が最も高くなるために、紫外光、可視光いずれの照射下条件でも最も高い活性を示すことを明らかにしている。第4章では、高分散の可視光応答型酸化タングステン-チタニア複合光触媒を得るために、イオン液体を利用した一段ゾルゲル法を新たに開発している。チタニア単独ゾルでは焼成温度 400°C 付近でアナターズ型からルチル型への結晶転移が起こるが、この程度の低温焼成では酸化タングステンは非晶質であり光触媒活性を示さないが、高温で焼成すると逆にチタニアが光触媒活性の低いルチル型に転移する。この複合ゾル中にイオン液体を加えることで、アナターズ型からルチル型への結晶転移を抑制する効果があるために、高温で焼成した場合にアナターズ型チタニアの結晶構造を維持したままで、高い結晶性を持つ酸化タングステンを生成することに成功している。そのため酸化タングステン-チタニア複合光触媒はメチレンブルーの可視光照射下での光分解に高い光触媒活性を示すことを明らかにしている。次にこの酸化タングステン-チタニア複合光触媒を用いてヒ素化合物の光酸化について検討したところ、3 価のヒ素イオンを含む液に対して可視光照射をすると溶液中で 5 価のヒ素イオンを検出できたことから複合光触媒表面で光酸化反応が進行していることを明らかにしている。

以上要するに本論文は、環境水中の汚染物質の除去を目的として光触媒による光化学反応の高効率化および可視光利用のために、ゾルゲル法を用いてシリカメソポーラスチタニアおよび酸化タングステン-チタニア複合光触媒を合成し、その光触媒活性について論じたものであり、吸着と光分解が同時に起こる系について速度過程を明らかにし、シリカあるいは酸化タングステンとチタニアの分散性が光触媒活性に大きく影響することを明らかにすると共に、両物質の光触媒活性を維持するために、イオン液体を用いて一段で複合光触媒を調製する方法を見出したもので、化学工学上寄与するところが極めて大きい。よって本論文は学位論文に値すると認める。

最終試験結果の要旨

本論文は審査委員および専攻教員より(1)汚染物質の吸着速度と光分解速度との関係、(2)チタニアと酸化タンゲステン間の電荷の移動、(3)イオン液体の役割などについて種々の質問がなされたが、いずれも論文提出者の的確な説明により質問者の理解が得られた。以上の結果より著者は最終試験に合格したものと認める。