

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	Improvement of photocatalytic activity of visible-light-responsive TiO ₂ by controlling the valence states of metal ions (金属イオンの原子価状態の制御による 可視光応答型光触媒の高活性化)
氏 名	NISHIYAMA Naoto

大気や水質の浄化を目的に様々な無機半導体光触媒が研究されている。それらの中でも酸化チタン(TiO₂)は安価、無毒性、高い化学的安定性等の利点を有するため、環境浄化に非常に有効である。TiO₂は、電子が充満する価電子帯(VB)と、電子が存在しない空軌道からなる伝導帯(CB)とそれらを隔てるバンドギャップを有する。バンドギャップエネルギー以上のエネルギーを有する光照射により、VBに存在する電子がCBに励起することで、VBに強力な酸化力を有するホールが生成される。ホールは、水の浄化に用いられる塩素や過酸化水素等よりも高い酸化力を有するため、TiO₂表面に吸着した水や有機物等を酸化分解する。しかし、TiO₂のバンドギャップエネルギー値は3.2 eVと大きいため、紫外光照射時($\lambda < 387$ nm)のみでしか環境汚染物質の分解反応が進行しない。太陽光に含まれる紫外光は約3-5%であるため、太陽光エネルギーの有効利用の観点から、可視光応答型光触媒の開発が望まれている。

TiO₂への金属イオンドーピングにより、バンドギャップが狭窄化し、可視光応答性が発現する。金属イオンドーピングTiO₂に関する研究は1980年代に始まり、30年以上にわたって莫大な数の報告例があるが、そのほとんどが合成と活性にのみ焦点を当てており、光触媒活性に最も影響する因子を統一的に解明した報告はほとんどない。また、ドーピングした金属イオンが、光生成したホールと電子の再結合中心として作用し、光触媒活性の低下を引き起こすことが問題点として多数報告されているためか、ドーピングした金属イオンの原子価状態や存在位置に着目し、その詳細な作用等を言及した報告もほとんどない。光触媒活性に影響する因子の解明ができれば、コスト、環境負荷、活性の問題点から未だに実現に至っていない可視光応答型光触媒の実用化に向けた研究を大きく前進させることが期待できる。

当研究室では、ゾルーゲル法への透析操作の導入により、メソ細孔を形成させ、大きな比表面積を有するTiO₂の合成手法を確立している。この方法を用いて、7種類の金属イオンをドーピングしたTiO₂(M-TiO₂)を合成し、可視光照射下($\lambda > 400$ nm)において難分解性の有機塩素化合物である4-クロロフェノール(4-CP)の分解実験を行った。その結果、白金(Pt)イオン、クロム(Cr)イオンをドーピングしたTiO₂(Pt-TiO₂、Cr-TiO₂)が高い活性(Tiに対して金属イオンを0.5 atom%ドーピング)を示した。さらに、Pt-TiO₂は、従来のゾルーゲル法で合成した場合と比較して活性が約2.5倍も向上したことを見出した。我々の合成法では、M-TiO₂の比表面積、結晶型、結晶子サイズはほぼ同じであるにもかかわらず、用いる金属イオン種によって光触媒活性が大きく変化した。

そこで、本研究では、可視光照射下における高活性化に寄与する因子の解明を主な目的とした。まずは、最も高い光触媒活性を示したPt-TiO₂に影響する因子の解明について第二章に記述した。X線光電子分光およびX線吸収端近傍構造測定により、表面近傍にはPt(II)が形成していたが、バルクでは大部分がPt(IV)で存在することが分かった。さらに、透析の有無で比表面積は大きく変化した。ドーピングしたPtの原子価状態に大きな変化はなく、光触媒活性も大きな変化はなかった。さらに、TiO₂合成時に使用するチタンアルコキシドの量を調整することで、Pt(II)とPt(IV)の混合原子価状態(Pt(II)/Pt(IV))を制御し、Pt(II)/Pt(IV)比と光触媒活性との間に直線的な関係を見出した。透析を用いない従来のゾルーゲル法においても、Pt(II)/Pt(IV)比の増加とともに、光触媒活性が向上することを確認した。光生成したホールと電子がそれぞれ、Pt(II)、Pt(IV)にトラップされることで空間的な分離が促進され、再結合反応を抑制したと考えられた。さら

に、Pt(II)/Pt(IV)比の増加に伴い、光生成したホールと電子の寿命も増加することをフェムト秒時間分解拡散反射スペクトル測定により明らかにした。すなわち、Pt イオンが形成する混合原子価状態が可視光照射下での光触媒活性に最も影響することを定量的に初めて解明することができた。

第三章では、Pt イオンと同様に、複数の安定な原子価状態を有する Cr イオンに着目した。Cr-TiO₂ の 200°C 焼成体の場合、ドーピング量によって活性が大きく変化した。Cr イオンドーピング量が 1.7 atom% 以上の場合、ドーピングした Cr(III) の一部が焼結により Cr(VI) に酸化され、焼結温度の上昇とともに、Cr(VI)/Cr(III) 比を増加させることができた。Cr-TiO₂ の光触媒活性も Cr(VI)/Cr(III) 比が大きいほど向上した。さらに、フェムト秒時間分解拡散反射スペクトル測定の結果より、Cr(VI)/Cr(III) 比の増加に伴い、光生成した電子の寿命が増加することを明らかにした。したがって、Pt-TiO₂ の場合と同様に、複数の原子価状態の存在が光触媒活性を向上させることを実証した。

第四章では、近年報告され、新規な可視光応答メカニズムを有する Cr-grafted TiO₂ と Cr-TiO₂ の光触媒活性および物性を比較した。Cr-grafted TiO₂ の光触媒活性は Cr-TiO₂ よりも非常に低かったが、第三章で得られた知見を活かして、焼結温度を調節して Cr(VI) を共存させることで Cr-grafted TiO₂ の高活性化に成功した。すなわち、Cr イオンの修飾方法に依存せず、複数の原子価状態の存在が、可視光照射下における高活性化に寄与する因子であることを実証できた。

本研究では、ドーピングした金属イオンの存在状態に着目して、光触媒活性との関係について詳細に調査し、金属イオンが複数の原子価状態を発現することで、高活性化することを初めて定量的に明らかにした。これまで報告されている様々な方法で合成された可視光応答型光触媒においても、ドーピングした金属イオンの状態に着目して調査することで、それらの光触媒活性を統一的に理解できる可能性を示す。また、本研究で得られた結果は、さらなる高活性な可視光応答型光触媒の開発のためのブレークスルーとなると考えられる。

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第	号	氏 名	西山 尚登
最終試験担当者		主 査	山崎 鈴子	
		審 査 委 員	石黒 勝也	
		審 査 委 員	川俣 純	
		審 査 委 員	村藤 俊宏	
		審 査 委 員	本多 謙介	
【論文題目】				
Improvement of photocatalytic activity of visible-light-responsive TiO ₂ by controlling the valence states of metal ions (金属イオンの原子価状態の制御による可視光応答型光触媒の高活性化)				
【論文審査の結果及び最終試験の結果】				
<p>本研究では、可視光応答性を有する金属イオンドーパ酸化チタン (M-TiO₂) の光触媒活性に影響する因子を解明している。一般的に利用されているゾルゲル合成法へ透析操作を導入し、メソ細孔を形成させることで、大きな比表面積を有する M-TiO₂ を合成するという独自の合成手法を確立している。この方法を用いて、7種類の金属イオンをドーパした M-TiO₂ を合成し、可視光照射下において難分解性の有機塩素化合物である4-クロロフェノール (4-CP) の分解実験を行い、白金 (Pt) イオン、クロム (Cr) イオンをドーパした TiO₂ (Pt-TiO₂、Cr-TiO₂) が高い活性を示すことを見出している。特に、Pt-TiO₂ は、一般的なゾルゲル法で合成した場合と比較して約2.5倍も活性が向上している。合成条件を様々に変化させて、比表面積、結晶型、結晶子サイズなどの物性を系統的に変化させ、光触媒活性との関連性について研究している。X線光電子分光およびX線吸収端近傍構造測定により、ドーパした白金イオンは、表面近傍では2価 (Pt(II)) の状態で存在し、バルクでは大部分が Pt(IV) で存在することを明らかにした。さらに、同じ白金イオンドーパ量であっても、合成時に使用するチタンアルコキシドの量を調整することで、Pt(II)と Pt(IV)の混合原子価状態を制御することに成功し、Pt(II)/Pt(IV)比と光触媒活性との間に直線的な関係を見出している。文献で報告されている一般的なゾルゲル法を用いた合成も行って、Pt(II)/Pt(IV)比の増加とともに、光触媒活性が向上することを確認し、合成法が異なっても、ドーパされた Pt(II)/Pt(IV)比が同じであれば、ほぼ同じ光触媒活性を示すことを明らかにした。さらに、Pt(II)/Pt(IV)比の増加に伴い、光生成したホールと電子の寿命も増加することをフェムト秒時間分解拡散反射スペクトル測定により明らかにした。すなわち、Ptイオンが形成する混合原子価状態が可視光照射下での光触媒活性に最も影響する因子であることを解明している。</p> <p>次に、Cr-TiO₂ の場合には、Crイオンドーパ量が1.7 atom%以上の場合、高温焼成することで、ドーパした Cr(III)の一部が Cr(VI)に酸化され、光触媒活性が大きく向上することを見出している。Cr(VI)/Cr(III)比を増加させることで、Cr-TiO₂ の光触媒活性も向上し、さらに、フェムト秒時間分解拡散反射スペクトル測定の結果より、Cr(VI)/Cr(III)比の増加に伴い、光生成した電子の寿命が増加することを明らかにした。したがって、Pt-TiO₂ の場合と同様に、複数の原子価状態の存在が光触媒活性を向上させることを実証している。</p> <p>Crイオンをドーパした可視光応答型光触媒として、最近、TiO₂表面に浸漬法で Cr(III)イオンを吸着させたグラフト型 Cr-TiO₂ が報告されている。本研究で得られた知見を、グラフト型 Cr-TiO₂ に適用し、高温焼成によって Cr(VI)を共存させることでグラフト型 Cr-TiO₂ の高活性化に成功した。すなわち、Crイオンの修飾方法に依存せず、複数の原子価状態の存在が、可視光照射下における高活性化に寄与する因子であることを実証した。</p>				

金属イオンドーパ可視光応答型酸化チタンに関しては、多くの研究報告があるが、矛盾する結果も多く、合成法が異なれば触媒活性も異なるものと考えられ、統一的な理解は全く進んでいない。本研究では、ドーパした金属イオンの存在状態に着目し、複数の原子価状態を有することで高活性化するという事を初めて定量的に解明した。その理由としては、異なる原子価状態を有する金属イオンが、それぞれ光生成したホールと電子のトラップサイトとして作用し、その結果、再結合反応が抑制されて高活性化すると仮説をたて、フェムト秒時間分解拡散反射スペクトル測定により、実際に電子やホールの寿命を測定し、仮説を裏付ける結果を得ている。電荷キャリアの寿命が延びる理由は、結晶欠陥などと関連付けられるだけで、明確にはわからないものであるが、電荷キャリアの寿命が触媒中のPt(II)/Pt(IV)比、あるいはCr(VI)/Cr(III)比と直線的に関連するという本研究の結果は、初めて実証されたものである。金属イオンの原子価状態の制御が、可視光応答型光触媒の高活性化をもたらすという本研究で得られた知見は、この分野の触媒合成の新たな指針として、大きく貢献すると期待できる。さらに、これまで報告されている矛盾する結果も、金属ドーパントの原子価状態と関連付けることで、統一的な理解に繋がる可能性がある。以上のように、本研究には、新規性、独創性があり、実用可能な可視光応答型光触媒の開発のための有用な知見が含まれている。

公聴会における主な質問内容は、ドーパ型とグラフト型で、光触媒表面と4-CPとの相互作用がどのように異なるのか、ドーパントに用いる金属イオンを典型元素にした場合や二種類の異なる遷移金属イオンにした場合の影響、4-CPの分解副生成物に関するものなどについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（理学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計3編）。

- 1) N. Nishiyama, K. Kozasa and S. Yamazaki, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on titanium dioxide modified with Cu(II) or Cr(III) ion under visible light irradiation, Applied Catalysis A: General, 527, pp. 109 - 115, 2016.
- 2) N. Nishiyama and S. Yamazaki, Effect of mixed valence states of platinum ion dopant on photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light irradiation, ACS OMEGA, 2, pp. 9033 - 9039, 2017.
- 3) N. Nishiyama, K. Kozasa, T. Okajima, M. Fujitsuka, T. Majima and S. Yamazaki, Factors affecting photocatalytic activity of visible light responsive titanium dioxide doped with chromium ions, Catalysis Science & Technology, 2018, DOI: 10.1039/C8CY01411F