

## 審査の結果の要旨

氏名 Pailin Ngaokantrawiwat

### 論文題目：Reductive Energy Storage of TiO<sub>2</sub>-Based Composite Photocatalysts

(還元エネルギー貯蔵型酸化チタン光触媒)

本論文は、還元エネルギー貯蔵型酸化チタン光触媒に関する研究についての論文である。

第一章は序論である。酸化チタン光触媒材料は、水や空気の浄化、セルフクリーニング、金属の防食への応用が期待され、環境・エネルギー問題の観点からも注目を集めて盛んに研究が行われており、最近では可視光応答型光触媒や電荷分離効率の改善による光触媒活性の向上についても研究が進んでいる。しかし、これらの新規材料も含めて従来の光触媒の最大の欠点は、光照射下のみでしか機能しないという点である。本論文ではこの欠点を克服し、光触媒を暗所でも利用できるようにすることを研究の目的としている。そのための方法として、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) に電子貯蔵能をもつ物質 (例えば酸化タングステン: WO<sub>3</sub>) を組み合わせることに基づく新しいエネルギー貯蔵型光触媒システムを提案し、その評価と特性の向上を図ったことが述べられている。

第二章では、気相中における TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 膜への還元エネルギーの貯蔵 (電子の充電) が可能であることについて述べられている。水溶液中での充電が可能であることは前任者の研究によって明らかにされているが、気相中においても充電可能であることは、抗菌や金属の防食など実際に応用が期待される大気中での利用が可能であることを示すものであり、非常に重要な知見である。また、気相中での充電速度や充電容量は強く湿度に依存することから、TiO<sub>2</sub> および WO<sub>3</sub> 粒子表面に吸着水が存在することが必要であることを示している。これは、粒子表面のイオン導電性やまたは、TiO<sub>2</sub> において生成するホール (h<sup>+</sup>) が消費されるために必要な H<sub>2</sub>O の供給が、充電において重要な役割を果たすことを示している。

第三章では、充電容量、充電比容量 ( $x$  in H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>) と、初期充電速度から算出したみかけの量子収率を指標として、膜の組成 (W/Ti のモル比)、紫外光強度および膜の厚さ (膜の重量) の最適化を行った結果について述べられている。最大の量子収率 (約 8%) は W/Ti 比が 0.5 かつ膜厚が 10 μm 以上で得られたが、充電比容量はこれらの条件変化には依存せず約 0.10 の値を示すことを報告している。

第四章では、システムの実用化に向けてより優れた電子貯蔵能を持つ物質の探索について述べている。電子貯蔵材料としてタングストリン酸 (PWA) について検討した結果、WO<sub>3</sub> のかわりに PWA を用いても充電可能であり、TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> の系と比較して充電容量は 40%程度と低いものの放電時間が 2 倍であることを明らかにした。これは PWA のほうが WO<sub>3</sub> よ

りも空気中の酸素によって酸化されにくく、暗所での防錆といった応用にはより適したシステムを構成できることを示している。また、放電時間が長く持続する利点があるため、抗菌作用はTiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>の系よりは弱いものの微量の細菌を完全に分解するような目的には適するものとみられる。

第五章では、TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>の系にPWAを組み合わせることで、低湿度(<10%)の気相中においても充電が可能であることについて述べている。これはPWAが高いプロトン移動度を有することまたは、PWAにより多くのH<sub>2</sub>Oを吸着できることに基づくと考えられている。充電速度や充電容量はPWAの比率にともなって増加したが、これはプロトン移動度やH<sub>2</sub>Oの吸着量が増加するためである。充電速度および充電容量から最適化されたPWA/WO<sub>3</sub>比は0.3で、そのときの量子収率は湿度10%という乾燥した条件でも1.3%であった。

第六章は総括であり、今後の展望についても述べられている。

以上のように本論文では、TiO<sub>2</sub>光触媒を暗所でも機能させるための方法としてWO<sub>3</sub>やPWAなどの電子貯蔵材料と組み合わせた系を開発し、設計どおり暗所への応用が可能であることを明確に示している。また、気相中の固体表面における光電気化学反応に関する機構を明らかにしており、光触媒の暗所での利用を可能にした点で、実用的な意義も大きく、高く評価される。

よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。