

審査の結果の要旨

氏名 高橋 幸奈

光触媒は、太陽光に含まれるUVのエネルギーによって種々の有益な効果が得られることで注目されている材料である。しかし、光触媒にはいくつかの欠点もある。本研究では、その光触媒の欠点のうち、夜間には効果が得られないという根本的な欠点を補うことを目的とし、そのために還元または酸化エネルギー貯蔵型光触媒の開発に取り組んだ。まずは、従来の還元エネルギー貯蔵型光触媒の実用性を向上し、その後、従来は実現できていなかった酸化エネルギー貯蔵型光触媒の開発に取り組んだ。その貯蔵機構を明らかにしつつ、さらなる特性の向上も試みた。本論文では、これらの内容を全6章にまとめた。

第1章は序論である。まず、光触媒一般についてその仕組みを説明し、光触媒の欠点について述べている。それらの欠点に対して現在取り組まれている対策について述べ、特に夜間には機能しないという光触媒の欠点を補うための研究の重要性について説明している。また、エネルギー貯蔵型光触媒という手法を用いることによって、その欠点を補うことができる可能性について述べている。

第2章では、還元エネルギー貯蔵型光触媒に用いる貯蔵材料として、従来の貯蔵材料である酸化タングステンやリンタングステン酸とは異なる特性を持つ酸化モリブデンに着目し、その特性について評価した。還元エネルギー貯蔵材料として、酸化モリブデンは従来の貯蔵材料よりも容量が大きく、酸素還元速度も速いということを明らかにし、実際に酸化チタンと酸化モリブデンを組み合わせた系で、UV照射による還元エネルギー貯蔵が可能であることを報告している。特に酸化チタン上に酸化モリブデンを積層した二層薄膜に関して、太陽光レベルの弱いUVでも還元エネルギーの貯蔵が可能であり、繰り返し特性があることや、気相中でも湿度80%で還元エネルギーの貯蔵が可能であることを明らかにした。

第3章では、酸化エネルギー貯蔵型光触媒の開発に取り組んだ。従来は還元エネルギーのみしか貯蔵できなかったが、エネルギー貯蔵材料としてp型半導体である水酸化ニッケルを用いることによって、初めて光触媒の酸化エネルギーを貯蔵することに成功した。酸化チタン膜上に水酸化ニッケルを積層して作製した二層薄膜では、UV照射によって膜が褐色に着色することを確認し、酸化エネルギー貯蔵反応が進行することを明らかにした。この水酸化ニッケルに貯蔵した酸化エネルギーによって、アルコール類やアルデヒド類、ギ酸、過酸化水素、フェノール、KIなどといった基質の酸化が可能であることを示した。またこのUV照射による二層薄膜の着色および還元脱色の反応は可逆であることから、作製した二層薄膜がフォトクロミック材料としても利用できることを明らかにした。

第4章では、第3章で開発した酸化エネルギー貯蔵型光触媒について、酸化エネルギー貯蔵機構の検討を行った。気相中で、光触媒と貯蔵材料が非接触の系において酸化エネルギー貯蔵反応を試み、これが可能であることを明らかにした。これにより、少なくとも気相中では、UV照射下の光触媒上で生成・飛散する活性酸素種がメディエータとして酸化エネルギー貯蔵反応を担う、間接的な電荷移動による貯蔵機構が存在することを明らかにした。さらに、電解液中で同様の実験を試みた結果から、貯蔵材料が溶出した Ni^{2+} が光触媒上で酸化される自己メディエーション的な機構が寄与している可能性を示した。

第5章では、第3章および第4章で開発した酸化エネルギー貯蔵型光触媒の、酸化エネルギー貯蔵電位の向上について、新たな酸化エネルギー貯蔵材料を用いることで取り組んだ。貯蔵材料として、水酸化コバルト、

酸化ニッケル、ルテニウム酸化物、酸化イリジウムの利用可能性を比較検討した結果、気相中の非接触系でルテニウム酸化物や酸化イリジウムを貯蔵材料として用いることで、従来の水酸化ニッケルよりも正の電位で酸化エネルギーを貯蔵できることを示した。また、酸化イリジウムに貯蔵した酸化エネルギーによって、水酸化ニッケルを用いた場合には酸化が遅かったアセトンや酸化できなかったKBrなどの基質を速やかに酸化できることを明らかにした。

第6章では全体の総括と今後の展望について述べた。

このように本研究では、還元エネルギー貯蔵型光触媒の特性の向上に成功し、また光触媒の酸化エネルギーの貯蔵に初めて成功し、さらにその機構の一部について明らかにした。こうして得られた成果は、今後のエネルギー貯蔵型光触媒の材料設計や実用性の向上、一般の光触媒の機構解明などに大きく影響を与えるものと期待される。以上のように本研究は、光電気化学、材料化学などの進展に寄与するところが大きい。

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。