

## 審査の結果の要旨

氏名 楊 菲

本研究は、すでに実用化されている  $\text{TiO}_2$  光触媒が持つ、光が当たらないと機能しないという欠点と、紫外光しか利用できないという欠点を同時に解決することを目的としている。第 1 章においては、光触媒や可視光応答型光触媒、エネルギー貯蔵型光触媒などの開発状況について述べ、さらに本研究の目的について述べた。

第 2 章では、光触媒として  $\text{TiO}_2$ 、エネルギー貯蔵材料として電解析出した  $\text{Ni(OH)}_2$  を用いたエネルギー貯蔵型光触媒による、有害ガスの酸化反応について調べた。まず、紫外光照射により貯蔵した酸化エネルギーによる、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の酸化反応について調べた。その結果、貯蔵した酸化エネルギーにより  $\text{CH}_3\text{OH}$  を  $\text{CO}_2$  にまで酸化できることが明らかにされた。それ以外の、 $\text{HCHO}$ 、 $\text{HCOOH}$  などの物質が気相からは検出されなかったことから、仮に生成したとしても膜に吸着しているものと推測された。また、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の初期濃度が低いほど  $\text{CO}_2$  の生成効率が高くなることが示された。シックハウス症候群の原因物質といわれる  $\text{HCHO}$  も、貯蔵した酸化エネルギーにより、 $\text{CO}_2$  にまで酸化できることがわかった。基準値 (0.08 ppm) 程度の濃度であれば、ほぼ全て  $\text{CO}_2$  に酸化できることが示された。

第 3 章では、紫外線だけでなく可視光でもエネルギー貯蔵を行うことを目的とした。可視光応答型光触媒として  $\text{WO}_3$ 、白金ナノ粒子担持  $\text{WO}_3$  ( $\text{Pt-WO}_3$ )、銅(II)イオン修飾  $\text{WO}_3$  ( $\text{Cu(II)-WO}_3$ )、窒素ドープ  $\text{TiO}_2$  ( $\text{N-TiO}_2$ )、鉄(III)イオン担持  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Fe(III)-TiO}_2$ ) を用い、エネルギー貯蔵材料である  $\text{Ni(OH)}_2$  と組み合わせ、可視光下で酸化エネルギーの貯蔵を試みた。可視光照射前後の自然電位と吸光度の変化から貯蔵特性を評価した。その結果、1 wt%  $\text{Pt-WO}_3$  を用いた酸化エネルギー貯蔵型光触媒が、最も高い貯蔵効率を示した。また、1 wt%  $\text{Pt-WO}_3$  を用いた酸化エネルギー貯蔵型光触媒について、蛍光灯を 10 時間照射することにより貯蔵した酸化エネルギーによって、基準値レベル以上の  $\text{HCHO}$  を  $\text{CO}_2$  に酸化分解できることが示唆された。

こうして、可視光による酸化エネルギー貯蔵が可能だと示された。しかし、電解析出法で  $\text{Ni(OH)}_2$  膜を作製するのは実用的ではない。実用性を向上させるためには、光触媒とエネルギー貯蔵材料の粒子を混合して塗布するだけで機能するこ

とが望まれる。そのためには、両者の接触が良好でなくても、エネルギーが貯蔵できる必要がある。 $\text{TiO}_2$  を用いた酸化エネルギー貯蔵型光触媒では、 $\text{TiO}_2$  と貯蔵材料が接触していなくても、非接触酸化反応によってエネルギーを貯蔵できることがわかっている。そこで第 4 章では、 $\text{TiO}_2$  の紫外光下における非接触酸化反応速度について、白金ナノ粒子の担持条件を変えることで最適化を図った。非接触酸化活性を高くするには、白金ナノ粒子サイズを 3 nm 以下に、被覆率を 1% 以下に保つのが良いことが示された。

非接触酸化が可視光下でも可能であれば、可視光型光触媒と貯蔵材料の粒子混合膜もエネルギー貯蔵型光触媒として機能すると考えられる。そこで第 5 章では、可視光下での非接触酸化が起こるかどうか、 $\text{TiO}_2$  光触媒の代わりに可視光応答型光触媒を用いて検討した。その結果、可視光下でも非接触酸化が可能であることが示された。調べた中では、 $\text{Pt-WO}_3$  の活性が最も高いことも明らかとなった。また、 $\text{TiO}_2$  の紫外光による非接触酸化のように、光触媒から気相を拡散する  $\text{H}_2\text{O}_2$  が光開裂して  $\cdot\text{OH}$  を生じ、これが酸化を引き起こす（二重励起機構）のではなく、光触媒上で生成した  $\cdot\text{OH}$  が気相を拡散して、そのまま酸化を引き起こすことが示された。

第 6 章では、可視光による非接触酸化反応に基づく非接触酸化エネルギー貯蔵が可能かどうかを調べた。 $\text{Pt-WO}_3$  を用いて、 $\text{Ni(OH)}_2$  膜と 7.5  $\mu\text{m}$  離して向かい合わせ、可視光を照射した結果、可視光照射によって  $\text{Ni(OH)}_2$  膜に酸化エネルギーを貯蔵できることがわかった。

第 7 章では、これまでに用いてきた膜の作製方法よりも実用的な方法の開発を試した。光触媒上に  $\text{Ni}^{2+}$  を吸着させ、加熱処理で酸化させて  $\text{NiO}$  とすることで、光触媒による酸化エネルギー貯蔵が可能となることが示された。

第 8 章では、全体を総括した。

第 9 章では、将来展望について述べた。

本研究で得られた知見は、光触媒の高機能化や実用性の向上に貢献するのみならず、光触媒反応をはじめとする半導体光電気化学過程の機構解明や、光電気化学全般の発展にも寄与す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。