

## 学位論文の要旨

氏名

池田 美幸

学位論文題目

光触媒による水素発生に及ぼす  
グラファイトシリカと酸化チタンの相乗効果

本論文は、光触媒として用いた酸化チタンによる、水-アルコール混合溶液からの水素発生に及ぼすグラファイトシリカ(天然鉱物の一種)の効果を中心にまとめたものである。

第1章は、序論として、未来の水素社会について述べ、水素社会の根幹となる水素発生技術の中でも光触媒と用いた水分解の重要性と助触媒の必要性を示した。さらに、本研究の目的と背景を述べた。

第2章は、助触媒について既に知られている知見を総括し、粘土やゼオライトなどの天然鉱物の触媒性についてまとめた。

第3章は、本研究で用いている天然鉱物のグラファイトシリカ(GS)について分析機器を用いた測定を行い、化学組成および結晶形に関する知見を得た。これらの知見を基に、ノルム法による計算を行い、各成分についての存在比を明らかにした。

第4章は、アルコール混合溶液において、光触媒である酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の水素発生に及ぼすGSの助触媒性についてまとめた。具体的には、GS- $\text{TiO}_2$ 混合系とPt- $\text{TiO}_2$ 系の水素発生量の比較を行い、GSの添加量による水素発生量の変化と、GSの再利用による水素発生量の変化を調べた。さらにアルコールの種類をメタノール、エタノール、1-プロパノールおよび2-プロパノールと変化させたアルコール水溶液からの水素発生量の、アルコール濃度依存性について詳述した。これらの結果を基に、GSが $\text{TiO}_2$ の光触媒反応による水素発生への助触媒として高い能力を持つことを明らかにした。

第5章は、GS中の助触媒として作用する有効成分を見出すために、様々な処理により分取したGS組成成分や純粋な化学種を $\text{TiO}_2$ と混合して、水素発生量を調べた。その結果、GS中の粘土成分が水素発生への著しい増大を引き起こすのに重要な役割を果たしていることを明らかにした。

第6章は、水溶液中での $\text{TiO}_2$ 、GS粒子およびそれらの混合物の状態について、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)による溶出イオンの分析、懸濁溶液のpH変化、液中における粒子の大きさ、乾燥懸濁物のSEM画像を中心にまとめた。その結果、水溶液中で $\text{TiO}_2$ とGSが凝集していることを明らかにした。

第7章は、本研究で得られた結果を基に、 $\text{TiO}_2$ とGSの水素発生における相乗効果のメカニズムを提案した。

第8章は、本研究を総括し、得られた実験結果を関連づけて考察し、今後の検討課題についても言及した。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工研 第230号	氏名	池田 美幸
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	早川 勝光	藏脇 淳一
<p>学位論文題目 光触媒による水素発生に及ぼすグラファイトシリカと酸化チタンの相乗効果 (Synergy Effect of Graphite Silica and Titanium(IV) Oxide on Photocatalytic Hydrogen Production)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、光触媒として用いた酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) による、水-アルコール混合溶液からの水素発生に及ぼすグラファイトシリカ(GSと略す。廉価な天然鉱物の一種)の効果を中心にまとめたもので、全文8章より構成されている。</p> <p>第1章では序論として、未来の水素社会とその根幹となる水素発生技術について述べ、光触媒と水分解の重要性および助触媒の必要性を示したのち、本研究の目的と背景を述べている。</p> <p>第2章では、助触媒に関するこれまでの知見を総括し、粘土やゼオライトなどの天然鉱物の触媒機能についてまとめている。</p> <p>第3章では、GSについて分析機器を用いた測定を行い、得られた化学組成や結晶形に関する知見を基に、ノルム法による計算を行って、各成分の存在比を明らかにしている。</p> <p>第4章では、TiO<sub>2</sub>による、水-アルコール混合溶液からの水素発生に及ぼすGSの助触媒としての効果をまとめている。具体的には、GS-TiO<sub>2</sub>混合系とPt-TiO<sub>2</sub>系の水素発生量の比較を行い、水素発生量に対するGSの添加量およびGSの再利用の影響について調べている。さらに、アルコールの種類をメタノール、エタノール、1-プロパノールおよび2-プロパノールと変えた場合のアルコール水溶液からの水素発生量のアルコール濃度依存性について詳述している。これらの結果を基に、GSがTiO<sub>2</sub>の光触媒反応による水素発生用の助触媒として高い能力を有することを明らかにしている。</p> <p>第5章では、助触媒として作用するGS中の有効成分を見い出すために、種々の処理法を用いて分取したGS成分や純粋な化学種をTiO<sub>2</sub>と混合して水素発生量を調べ、GS中の粘土成分が水素発生の著しい増大を引き起こすのに重要な役割を果たしていることを明らかにしている。</p> <p>第6章では、水溶液中でのTiO<sub>2</sub>粉末、GS粉末およびそれらの混合物の状態について、ICP法による溶出イオンの分析、pH変化、粒径分布測定、SEM画像を中心に調べ、水溶液中でTiO<sub>2</sub>とGSが凝集していることを明らかにしている。</p> <p>第7章では、本研究結果を基に、水素発生に対するTiO<sub>2</sub>とGSの相乗効果の機構を提案している。</p> <p>第8章では、本研究を総括し、結果をまとめて総合的に考察すると共に、今後の検討課題や展望についても言及している。</p> <p>以上の結果は、TiO<sub>2</sub>による水素発生の著しい増大に及ぼす天然鉱物、つまりGSの相乗効果を初めて見いだしたものであり、極めて高く評価出来る。高価で貴重な資源である白金等に代わる、環境にもやさしい安価な超高性能の助触媒の開発等への貢献が強く期待される。</p> <p>よって、審査委員会は博士(理学)の学位論文として合格と判定する。</p>			

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第230号	氏名	池田 美幸
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	早川 勝光	藏脇 淳一

最終試験は平成18年1月27日(金)15時から約2時間にわたり、主査並びに副査の3名を含む約35名の出席のもとで行われた。論文内容の説明の後、質疑応答では論文の内容に関し活発な議論が行われた。以下に質疑応答の一部を要約する。

Q1: 量子効率を二種類の方法で求めているが、要点を説明して欲しい。

A1: 入射光量を求めるための波長として、特定の波長(360 nm)と紫外部の全有効波長を用いたが、得られた量子効率の値はほとんど一致していた。

Q2: グラファイトシリカ(GS)添加による水素イオンの減少量よりも、GSから溶出する金属イオンの量の方がかなり多いので、もちろんこれは推測ではあるが、GSに水素イオンではなくて水が取り込まれ、それから水素イオンが生じて、水素ガスが発生すると考える方がよいと思うが。

A2: 考慮に値するので、現在取り組んでいるより詳細な機構の解明に役立てていきたいと思う。

Q3: 用いた光触媒系(TiO<sub>2</sub> + GS)を再利用した方が、水素発生量が多くなっているのはなぜか。

A3: 再利用処理によって、光触媒系の表面がきれいになることやTiO<sub>2</sub>とGSの凝集がより促進されること、成分の一種である炭素が有効成分の脱離を防いでいること等の複合効果によるものと考えている。

Q4: 本来なら水だけが望ましいと思うが、今回の系では水にアルコールを入れている。この点についてはどう考えているか。

A4: 同じ水素発生量であれば、出来るだけアルコール含量の少ない溶液を用いるべきであると思う。現在、水だけを用いて実用レベルの水素を発生できるようなシステムの開発をめざして、タンデム型セルについて研究を開始している所である。

Q5: 水素発生量の光照射時間依存性のデータを見ると、照射初期の時間で誘導期間が見られるが、これはなぜか。

A5: GSの親水性の部分(粘土)は、もともと比較的疎水性であるTiO<sub>2</sub>と凝集し難い。しかし、光を照射するとTiO<sub>2</sub>が超親水性になり、GSと凝集し易くなり(これに要する時間が誘導期間として観察される)、そして水素が発生してくるものと考えている。

Q6: 水-アルコール混合系からの水素発生量がメタノール>エタノール>1-プロパノールの順になっているのはなぜか。

A6: 金属担持TiO<sub>2</sub>の場合は、エタノール>1-プロパノール>メタノールの順になる。本研究の結果はアルコールの親水性の大きさの順番と一致しているので、GSの親水性が重要である事を示していると考えている。

Q7: この研究のオリジナリティは何か。

A7: 助触媒として最も有名な白金(高価で貴重)の代わりに、安価で大量に産出するGSという天然鉱物を用いて、白金に匹敵する水素が発生することを世界で初めて見いだしたことである。

以上のように、質疑に対し明瞭で的確な回答が得られた。3名の審査委員は本人が大学院博士後期課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士(理学)の学位を与えるに足る資格を有するものと認定した。