

【学位論文審査の要旨】

1 研究の目的

水質および大気汚染の原因となる有害な有機物を効果的に分解、無害化する材料として光触媒効果を有するガラスおよびセラミックスの基礎および応用研究は盛んに行われている。光触媒材料開発の中心はアナターゼ型酸化チタンが中心となっているが、これらは電磁波の中でも高いエネルギーをもつ紫外線より短い波長で触媒活性を示す。紫外線は太陽光中には数%しか含まれないため、太陽光をエネルギー源とする触媒の高効率化のためには、紫外光よりもエネルギーの低い可視光領域で活性を示す材料の開発が重要となる。

コブズイ バラージュ君は、可視光応答型光触媒効果を示すガラスセラミックスの開発と、その機構解明を本学位論文の申請課題として実施した。酸化鉄の一種であるヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)は 600 nm の可視光により活性化する。また、混合原子価状態の酸化スズ(SnO_x)も同様に可視光領域の光照射により触媒活性を示すことが報告されていることから、本研究課題では、鉄イオンやスズイオンを含むガラス複合体の開発研究および構造解析を行った。試料の作成にあたってはゾルゲル法を用いた。さらに、材料の構造解析手法として、メスバウアー分光法、X線回折法を用いた。また、光触媒効果の評価のため、青色色素のメチレンブルー(MB)を用い、その分解反応の速度定数(k)を求めた。これにより、鉄イオンあるいはスズイオンを含むケイ酸塩ガラス複合体の構造と可視光応答型光触媒効果との相関を調査した。

2 研究の方法と結果

2.1.1 ゾルゲル法により作成した $\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 複合体の可視光応答型光触媒効果

酸化スズ(SnO_x)を含むガラスの光触媒効果に関する報告例が少ないため、まず初めにゾルゲル法を用いたケイ酸スズガラス($\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$)作成手法について検討した。まず、ケイ酸塩ガラスマトリクスはテトラエトキシシラン($\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を1-プロパノールに溶解後、80 °C で4時間加熱しながら混合した。その後、予備的な加水分解反応の終了後、スズ化合物として SnCl_2 、 SnF_2 、 $\text{Sn}(\text{COO})_2$ あるいは SnO を、 SiO_2 とのモル比が同じになるように加えたのち、ゲル化を促進するため加熱した。ゲルは60 °C で24時間加熱し乾燥したのち、さらに300 °Cで2時間熱処理した。380~600 nmの波長領域における可視光の照射下でのメチレンブルー(MB)の分解反応を評価することで、作成した試料の可視光応答型光触媒効果を評価した。MB水溶液中に作成した試料粉末40 mgを加え、これを攪拌しながら可視光を照射し、MB濃度の時間変化を紫外-可視分光光度計(UV-Vis)で測定した。試料の組織観察は透過型電子顕微鏡(TEM)により行い、構造解析はX線回折法(XRD)およびメスバウアー分光法を用いて行った。

^{119}Sn メスバウアースペクトルより、作成した一連の試料中でスズイオンは4価で存在していることが明らかになった。しかしながら、 SnCl_2 から作成した $\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$ のみ、数%の Sn^{2+} が含まれていることが分かった。MB分解反応の擬一次反応速度定数(k)は

$1.11 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ と見積もられた。この試料中において、約 5 nm のサイズの SnO_x ナノ粒子の存在が確認されたことから、作成した試料はケイ酸塩ガラスマトリクスと SnO_x ナノ粒子より構成される複合体であることが判明した。

2.1.2 可視光応答型光触媒効果の向上を指向した SnO_x ナノ粒子の開発とその $\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 複合体への導入

最も高い可視光応答型光触媒効果を示す $\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 複合体作成のための最適条件を特定したのち、さらに、可視光応答型光触媒特性の向上をもくろみ、2.1.1 で作成したガラス (SnSiO_x) に加え、 SnO_x ナノ粒子とケイ酸塩ガラスから構成される複合体 ($\text{SiO}_2 \square \text{SnNP}$) および SnO_x ナノ粒子とバルク粒子およびケイ酸塩ガラスから構成される複合体 ($\text{SnSiO}_x \cdot \text{SnNP}$) を作成した。作成した全ての試料の ^{119}Sn メスバウアースペクトルについても、アイソマーシフト (I. S.) の値 0.00 mm s^{-1} 付近に観測された Sn^{IV} に個属される吸収に加えて Sn^{II} に帰属されるダブルレットが I. S. = 3.25 mm s^{-1} あたりに観測された。その吸収面積 (A%) は、 SnSiO_x で 6.3%、 $\text{SiO}_2 \square \text{SnNP}$ で 4.9%、 $\text{SnSiO}_x \cdot \text{SnNP}$ で 12.0% であった。X 線回折パターンはアモルファス構造を示すハローパターンと SnO_2 に帰属されるピークが得られた。MB 分解反応の k の値を求めることでこれらの試料の可視光応答型光触媒特性の評価を行ったところ、 $\text{SnSiO}_x \cdot \text{SnNP}$ が $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ と最大値を示した。 SnSiO_x 、 $\text{SiO}_2 \square \text{SnNP}$ 、 $\text{SnSiO}_x \cdot \text{SnNP}$ の比表面積は 274, 260, 321 m^2/g と求められた。 $\text{SnSiO}_x \cdot \text{SnNP}$ のもつ高い比表面積により、MB の触媒表面への吸着が促進され、これが高い反応速度での MB 分解につながったものと思われる。

2.2.1 ゼルゲル法により作成した $\text{FeO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 複合体の可視光応答型光触媒効果

ゼルゲル法による、酸化鉄を含むケイ酸塩ガラス複合体の作成は、前項に示したスズを含むケイ酸塩ガラス複合体と類似した手法を用いた。すなわち、1) バルク体の化学試薬を用いて作成したもの (FeSiO_x)、2) 酸化鉄ナノ粒子をケイ酸塩ガラス中に分散したもの ($\text{SiO}_2 \cdot \text{FeNP}$)、および 1) と 2) を半量ずつ含むもの ($\text{FeSiO}_x \cdot \text{FeNP}$) について、メスバウアースペクトル法、X 線回折法を用いた構造解析、MB を用いた可視光応答型光触媒効果の評価を行った。

FeSiO_x の ^{57}Fe メスバウアースペクトルは、 Fe_2SiO_4 (ファイヤライト) に帰属される Fe^{II} の吸収が確認されたが、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeNP}$ の場合、前者とは全く異なり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) に帰属される吸収が見られた。このことから $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeNP}$ 中ではヘマタイトナノ粒子はケイ酸塩ガラスマトリクスと相互作用していないことが示唆された。 $\text{FeSiO}_x \cdot \text{FeNP}$ のメスバウアースペクトルはヘマタイトとファイヤライトが半量ずつ含まれることを示すものであった。これらの三試料について、 $\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$ の場合と同じ条件で MB を用いた可視光応答型光触媒効果の評価を行ったが、 $\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 系ほど高い光触媒効果の観測はできなかった。

2.2.2 光-フェントン反応の導入による $\text{FeO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 複合体の光触媒効果の向上

2.2.1 の結果を受け、鉄イオンを含むケイ酸塩ガラス複合体における、可視光応答型光触媒効果の発現のため、さらなる条件探索を行った。フェントン反応は鉄イオンを

触媒とした過酸化水素との反応はフェントン反応として知られており、汚染水の浄化等に 응용されている。この反応に着目し、今回作成した鉄イオンを含むケイ酸塩ガラス複合体の可視光応答型光触媒効果を評価した条件に、あらたに過酸化水素を 0.2 mol/l を加えて評価を行った。その結果、可視光照射の有無により、MB 分解の反応速度定数 k の値に大きな差が見られた。このことにより、今回作成した鉄を含むケイ酸塩ガラス複合体が光-フェントン触媒であることが示された。 k の値と鉄イオンを含むケイ酸塩ガラス複合体の構造の相関を調べた結果、光-フェントン反応は Fe^{II} の含有量に呼応して高くなることが判明した。MB 分解の k の値は FeSiO_x についてその最大値 $1.57 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ が得られた。 FeSiO_x , $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeNP}$, and $\text{FeSiO}_x \cdot \text{FeNP}$ の比表面積の値は、11.8, 5.8, and 6.7 m^2/g と求められた。これらの値は $\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 系のものより小さいものであった。比表面積を考慮すると、過酸化水素の存在下においては $\text{FeO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 系の方が $\text{SnO}_x \cdot \text{SiO}_2$ 系よりも高い可視光応答型光触媒効果を示すことが明らかになった。

2.3. まとめ

上記の一連の結果から、 Sn^{II} を含むケイ酸塩ガラス複合体は高い可視光応答型光触媒効果を示すことが示された。 ^{119}Sn メスバウアースペクトルを用いることにより、このガラスにおいて光触媒効果のカギとなる Sn^{II} 含有量の決定に成功した。さらに、酸化スズのナノ粒子をケイ酸塩ガラス中に分散することで、光触媒効果が向上することが明らかになった。鉄イオンを含むケイ酸塩ガラス複合体については、ケイ酸スズガラスの光触媒効果を評価した場合と同じ条件下では高い光触媒効果が観測されなかったが、これに過酸化水素を加えると光フェントン反応を引き起こし、ケイ酸スズガラスと同様の高い可視光応答型光触媒効果を示すことを新たに見出した。スズおよび鉄といったユビキタスな元素を主成分とする高い可視光応答型光触媒効果を示すケイ酸塩ガラス複合体組成の特定に成功した。これらの可視光応答型光触媒を用い、実際の汚染水を浄化するなどして、環境浄化材料としての実用化することが今後の課題の一つであると思われる。

3 審査の結果

バラージュ君は得られた研究成果の内容について深く理解できており、発表後の口頭試問における教員からの質問に対して的確に回答できていた。さらに発表された内容の主要部分はすでに論文として発行されており、学位取得は適当と思われる。

4 最終試験の結果

上記の結果、博士(理学)取得の条件を満たしていることから、最終試験の結果合格とした。