

メソポーラスシリカチタニア複合環境浄化触媒の設計指針の提案

平田, 伸吾

<https://hdl.handle.net/2324/4784664>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



メソポーラスシリカチタニア 複合環境浄化触媒の設計指針の提案

平田 伸吾

九州大学大学院 総合理工学府
物質理工学専攻 博士後期課程

令和 4 年 1 月 13 日

目次

第 1 章 序論	1
1.1 緒言	2
1.2 吸着	4
1.2.1 吸着とは	4
1.2.2 吸着剤	4
(1) ゼオライト	4
(2) 活性炭	4
(3) メソポーラス材料	5
1.2.3 多孔質材料の分析	5
(1) 細孔構造分析	5
(2) 固体酸特性	9
1) 指示薬法	9
2) 塩基昇温脱離 (TPD) 法	10
3) 塩基吸着 IR	10
4) その他の固体酸塩基性分析	11
1.3 光触媒	12
1.3.1 光触媒とは	12
1.3.2 光触媒反応	13
1.3.3 光触媒材料	14
(1) TiO_2	14
(2) WO_3	15
1.3.4 光触媒の実用化	17
1.4 吸着・光触媒	18
1.4.1 吸着・光触媒の例	18
1.4.2 吸着・光分解速度解析	19
1.5 本研究の目的	21
第 2 章 メソポーラスシリカーチタニア吸着光触媒の速度解析	22
2.1 緒言	23
2.2 実験方法	24
2.2.1 使用試薬	24
2.2.2 メソポーラスシリカーチタニアの調製	25
(1) Ti 源に TEOT を用いて合成したメソポーラスシリカーチタニア (MS-TEOT)	25
(2) Ti 源に TiOCl_2 または P25 を用いて合成したメソポーラスシリカーチタニア (MS- TiOCl_2 、MS-P25)	26

2.2.3 評価方法	27
(1) 粉末 X 線回折 (粉末 XRD)	27
(2) 透過型電子顕微鏡 (TEM)	27
(3) 拡散反射紫外・可視 (UV-VIS) 吸光光度測定	28
(4) N ₂ 吸着測定	28
(5) 指示薬法による酸性度測定	29
(6) 吸着・光触媒能評価	29
2.3 Ti 源の異なるメソポーラスシリカーチタニアの合成と構造解析	31
2.4 メソポーラスシリカーチタニアの吸着・光触媒特性評価	40
2.5 メソポーラスシリカーチタニアの吸着・光分解速度解析	44
2.5.1 擬一次速度解析	44
2.5.2 3 ステップ速度解析	47
(1) 3 ステップ速度解析の妥当性評価	49
(2) メソポーラスシリカーチタニア構造の影響	51
(3) Ti/Si の影響	53
2.6 本章のまとめ	55
第 2 章 APPENDIX	56
第 3 章 メソポーラス SiO ₂ -TiO ₂ /WO ₃ 吸着光触媒の開発	64
3.1 緒言	65
3.2 実験方法	65
3.2.1 使用試薬	65
3.2.2 光触媒の調製	66
3.2.3 メソポーラスシリカー光触媒の調製	67
3.2.4 評価方法	68
(1) 粉末 X 線回折 (粉末 XRD)	68
(2) 動的光散乱式 (DLS) 粒子径分布測定	69
(3) エネルギー分散型元素分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)	69
(4) 透過型電子顕微鏡 (TEM)	69
(5) 拡散反射紫外・可視 (UV-VIS) 吸光光度測定	69
(6) N ₂ 吸着測定	69
(7) 指示薬法による酸性度測定	70
(8) 吸着・光触媒能評価	70
3.3 メソポーラス SiO ₂ -TiO ₂ /WO ₃ の合成と構造解析	71
3.4 メソポーラス SiO ₂ -TiO ₂ /WO ₃ の吸着・光触媒特性評価	78
3.5 メソポーラス SiO ₂ -TiO ₂ /WO ₃ の吸着・光分解速度解析	81
3.6 本章のまとめ	83
第 3 章 APPENDIX	84

第 4 章 水蒸気吸着熱測定によるメソポーラスシリカーチタニアの表面構造解析 ...	86
4.1 緒言	87
4.2 実験方法	88
4.2.1 使用試薬	88
4.2.2 実験操作	88
4.2.3 評価方法	88
(1) 粉末 X 線回折 (粉末 XRD)	88
(2) 透過型電子顕微鏡 (TEM)	88
(3) 拡散反射紫外・可視 (UV-VIS) 吸光光度測定	88
(4) 波長分散型蛍光 X 線分析 (XRF-WDX)	89
(5) 指示薬法による酸性度測定	89
(6) ガス吸着測定	89
1) N ₂ 吸着測定	89
2) 水蒸気吸着測定	89
3) トルエン (C ₇ H ₈)、アセトアルデヒド (CH ₃ CHO) 吸着測定	90
(7) ¹ H 核磁気共鳴 (NMR) および ¹³ C-NMR	90
(8) 等量微分吸着熱	91
4.3 メソポーラスシリカーチタニアの合成と構造解析	92
4.4 ガス吸着測定による表面の考察	103
4.4.1 蒸気吸脱着測定	103
4.4.2 等量微分吸着熱	110
4.4.3 水蒸気吸着測定の再現性	116
4.5 CH ₃ CHO 吸着・光分解特性と吸着熱の関係	119
4.6 本章のまとめ	121
第 4 章 APPENDIX	122
第 5 章	132
参考文献	135
謝辞	151

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 緒言

揮発性有機化合物（VOC）は常温常圧で大気中に容易に揮発する有機化学物質の総称であり、低濃度でも環境や人体に有害な影響を与えるため、速やかな除去が望まれている。屋内では、壁や床に使用される塗料や接着剤などに含まれており、屋外では、自動車からの排ガスに多く含まれている。厚生労働省が定める化学物質の室内濃度指針値を Table 1.1 に示す[1.1]。厚生労働省では、13 の化学物質に室内濃度指針値を設定し、VOC の排出抑制を推進している。

Table 1.1 室内空气中化学物質の室内濃度指針値

揮発性有機化合物（VOC）	室内濃度指針値 $\mu\text{g m}^{-3}$
ホルムアルデヒド	100
アセトアルデヒド	48
トルエン	260
キシレン	200
エチルベンゼン	3800
スチレン	220
パラジクロロベンゼン	240
テトラデカン	330
クロルピリホス	1
フェノブカルブ	33
ダイアジノン	0.29
フタル酸ジ-n-ブチル	17
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	100
総揮発性有機化合物量（TVOC）	400

日本 VOC 測定協会による室内の VOC 測定結果例を Fig. 1.1 に示す[1.2]。本データは 2007 年から 2011 年の 5 年間に百数件の一般住宅を対象に室内の VOC を測定し、厚生労働省の定める指針値を満たしたかどうかを示している。アセトアルデヒドで約 4 割、トルエンで約 2 割が指針値を超えており、VOC の除去が必要とされていることがわかる。

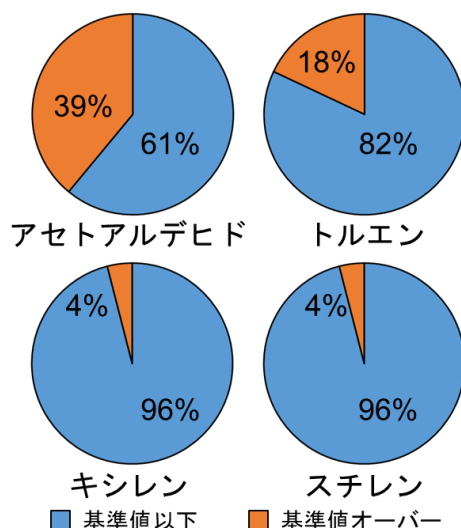


Fig. 1.1 室内の VOC 測定結果例

VOC の除去には吸着剤や光触媒が用いられている。吸着剤ではゼオライトや活性炭、シリカゲル、メソポーラス材料が用いられているが、ゼオライトは吸着力が強く、一度吸着すると脱着による触媒再生には加熱が必要である。また、分子選択性があるため特定の物質にしか利用できない。一方で活性炭やシリカゲルは多様な物質を吸着できるが、吸着力が弱く低濃度の VOC の除去には不向きである。メソポーラス材料はこれらの中間的な吸着能を持ち、光触媒と複合して VOC の分解除去により触媒再生が可能な材料として注目されている。光触媒では TiO_2 、 WO_3 、 SrTiO_3 などが用いられている。 TiO_2 は安価で化学的にも安定であり、酸化力が強いなどの理由から最も実用化されている光触媒である。光触媒の主な欠点として比表面積が低いことが挙げられ、高比表面積化のために吸着剤と光触媒の複合に関する研究が行われている。

本章では吸着および光分解の原理や研究を紹介し、吸着光触媒についての現状と課題を述べる。

1.2 吸着

1.2.1 吸着とは

吸着とは、気体、溶解物質または液体分子が物理吸着あるいは化学吸着によって固体の表面に付着するプロセスのことである[1.3]。吸着を利用して様々な分析、材料開発が行われている。

1.2.2 吸着剤

1.1 で述べた環境問題の解決のために吸着剤が利用されている。代表的な吸着剤としてゼオライト[1.4-1.9]、活性炭[1.10-1.12]、シリカゲル[1.13-1.15]、メソポーラス材料などの多孔質材料が挙げられる。多孔質試料は吸着剤としてそのまま利用できる以外に触媒担体としてよく利用される。それぞれの特徴について以下にまとめた。

(1) ゼオライト[1.16]

ゼオライトでは結晶構造が持つ細孔が用いられている。その大きさは数 Å 程度であり、廃液中の金属イオンの除去に用いられる場合が多い。様々な人工ゼオライトが合成されており、細孔構造を変えることで分子選択性を持たせ、特定の物質を特異的に吸着する研究が行われている。また、吸着力が強く、一度吸着すると脱着による触媒再生が難しい。細孔を制御したゼオライトは実用化されており、モレキュラーシーブスとして販売されている。その他にも工場の排ガス中の有害物質を除去するために用いられる。

(2) 活性炭

活性炭は不規則な細孔構造を持ち、多様な物質を吸着できる。活性炭の吸着能に関する研究は階層的細孔構造による吸着質の物質移動の促進が多く行われている[1.17, 1.18]。単純にマイクロ孔を増加させ、比表面積を増やすだけでは吸着量は増加しない。マイクロ、メソ、マクロ孔を制御することによって物質移動を促進し、上手く吸着質を取り込める環境を作ることによって吸着能を向上させることができる。また、活性炭に異元素をドーピングした研究も取り組まれている。N ドーピングした活性炭では活性炭の表面にアルカリ性を付与することができ、CO₂ に有効であるという研究結果もある[1.19]。活性炭は吸着剤の他にも電極材料や触媒担体として広く利用されている[1.20]。

(3) メソポーラス材料

メソポーラス材料は上記のゼオライトや活性炭、シリカゲルの中間的な吸着能を持ち、メソ孔径（2-50 nm）を制御することで多様な物質を吸着できるという特徴がある。代表的な材料にメソポーラスシリカが挙げられる。メソポーラスシリカは非晶質にも関わらず規則的な細孔構造を有する。メソポーラスシリカは主に界面活性剤を利用したテンプレート法によって合成され[1.21, 1.22]、用いる界面活性剤を変えることで細孔径を容易に制御できる。また、異種金属ドーブが容易である。異種金属ドーブした多孔質シリカはドーブした異種金属の周りが電子的に配位不飽和となり、固体酸点を形成する[1.23-1.27]。

1.2.3 多孔質材料の分析

(1) 細孔構造分析[1.28]

主に N_2 、Ar、Kr などの不活性ガスを用いて吸着測定を行うことで、多孔質試料の細孔構造を分析することができる。一般的には N_2 分子が用いられるが、 N_2 分子は四重極モーメントを持つため、試料の極性と相互作用する場合がある。そのような試料では Ar が用いられる。各種解析法によって試料の比表面積や細孔容量、細孔径などの情報を得ることができる。また、水や二酸化炭素などのガスを用いて測定を行い、吸着等温線を得ることで表面の影響が議論できる[1.29-1.35]。IUPAC における吸着等温線の分類を Fig. 1.2 に示す。I 型の等温線は相対的に小さな外部表面を持つマイクロ孔試料で得られる。I(a)はその中でもより狭いマイクロ孔を持つ場合に得られ、I(b)は広いマイクロ孔あるいはメソ孔を含む、広範囲の細孔分布を持つ場合に得られる。II 型の等温線は非多孔質またはマクロ多孔質吸着剤で得られる。一般に p/p_0 の吸着量は無限に増加するように見える。III 型の等温線は II 型の試料同じような非多孔質試料で得られるが、識別可能な単分子層がない場合に得られる。吸着剤と吸着質の相互作用が比較的弱く、吸着分子は固体表面の最も好ましい部位の周りに集まっている。IV 型の等温線はメソポーラス試料で得られる。II 型と同様の単分子層-多層吸着の後に、メソ孔の毛管凝縮を示す挙動が見られる。IV(a)は毛管凝縮にヒステリシスが伴ったものである。一方で IV(b)はヒステリシスを伴わず、一般的に先細りで端が閉じられた円錐形および円筒形のメソ細孔によって与えられる。V 型の等温線は III 型にヒステリシスを伴ったものであり、吸着剤と吸着質の相互作用が比較的弱い場合に与えられる。たとえば、疎水性のマイクロポーラスおよびメソポーラス吸着剤への水の吸着で観察される。VI 型の等温線は非常に均一な非多孔質表面への層毎の吸着を表している。例として黒鉛化カーボンブラックに対して低温で Ar または Kr を使用して測定すると得られる場合がある。

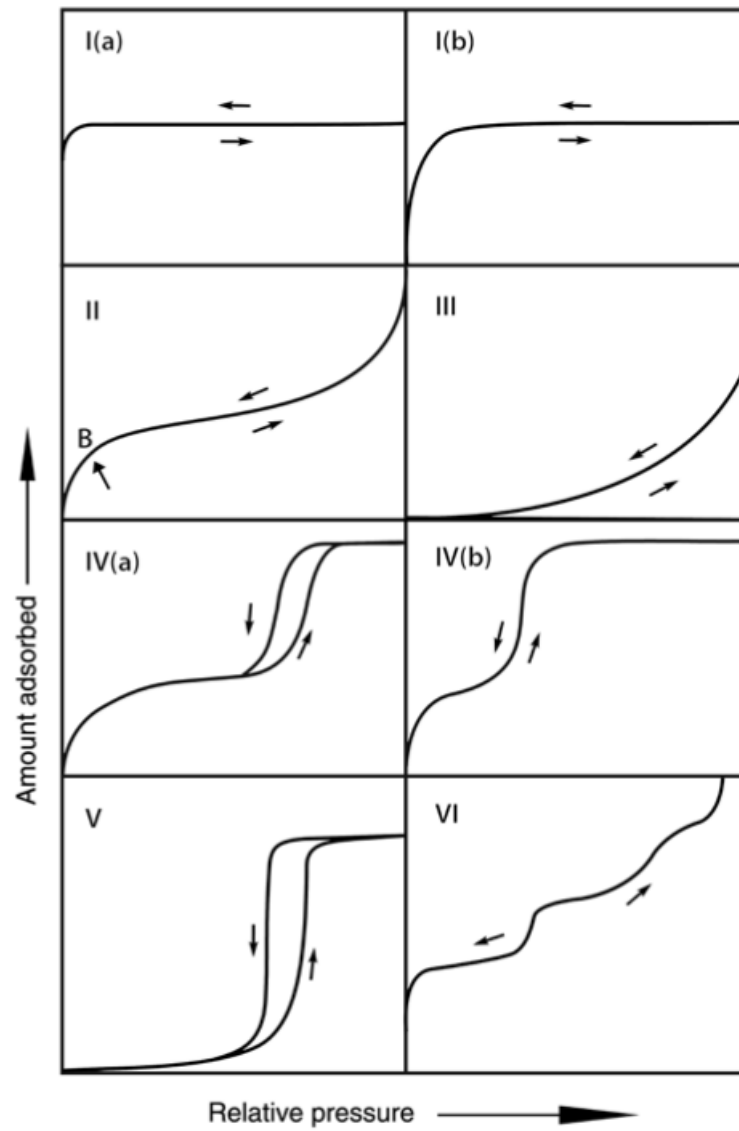


Fig. 1.2 吸着等温線の分類[1.28]

吸着等温線の解析手法について簡単に述べる。Brunauer-Emmet-Teller (BET) 法は Brunauer、Emmet、Teller の 3 人によって定義された多分子層吸着のモデルである。BET 式を Eq. 1.1 に示す。

$$V_a = \frac{V_m C p}{(p_0 - p) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

V_a : 吸着量、 V_m : 単分子層吸着量、 C : 定数、 p : 圧力、 p_0 : 飽和蒸気圧

BET 式は Eq. 1.2 のように変形できる。

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

p/p_0 に対して $p/V_a(p_0 - p)$ をプロットすることを BET-plot と言い、傾きと切片から単分子層吸着量を得ることができる。さらに BET 解析では下記の Eq. 1.3-1.5 を用いて全細孔容積、平均細孔直径、比表面積を求めることができる。

$$V_p = \frac{V M_a}{22414 \times \rho_a} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

$$d_p = \frac{4V_p}{a_{s,BET}} \times 10^3 \quad (\text{Eq. 1.4})$$

$$a_{s,BET} = \frac{V_m}{22414} \times L \times \sigma \quad (\text{Eq. 1.5})$$

V_p : 全細孔容積、 M_a : 吸着質の分子量、 ρ_a : 吸着質の密度、 d_p : 平均細孔直径、 $a_{s,BET}$: BET 比表面積、 L : Avogadro 数、 σ : 吸着断面積

吸着断面積は吸着分子を球と仮定し、吸着剤表面上で最密充填構造を取っていると仮定して求められる。実際には N_2 は球ではなく、また配向して吸着する場合もあるため、注意が必要である。

Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法はメソ孔を有する試料の細孔分布解析法として広く用いられている。BJH 法による細孔分布は細孔径が小さくなるにしたがって、信頼性が低下し、半径 $1=1.5$ nm 以下の細孔では大きな誤差を生じる。

非局在化密度汎関数 (NLDF) 法、コンピューターシミュレーション (GCMC) 法は多孔性材料の細孔分布の新しい評価方法として発展してきた。細孔構造の選択や吸着質・吸着剤のパラメータなどを決めることで理論吸着等温線を導き、実際の吸着等温線との差が最小となるように細孔分布曲線が算出される。これまで細孔のサイズによって解析手法を使い分けいていたが、本解析手法では全領域の細孔分布解析を行うことが可能である。しかしながら、本研究では理論計算ができるほどの測定点を得ていないため、BJH 法によって大まかな細孔分布を得た。

異なる温度で吸着等温線を得ることによって Clausius-Clapeyron 式から等量微分吸着熱を得ることができる。Clausius-Clapeyron 式を Eq. 1.6 に示す。

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n_a} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (\text{Eq. 1.6})$$

P : 絶対圧、 T : 絶対温度、 n_a : 吸着量、 ΔH_{ads} : 吸着によるエンタルピー変化、 R : 気

体定数、 q_{st} ：等量微分吸着熱

Clausius-Clapeyron 式は Eq. 1.7 のように変形でき、異なる温度で測定した 2 本の吸着等温線を用いて同じ吸着量を示すときの温度と圧力を用いて算出される。

$$q_{st} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} (\ln P_2 - \ln P_1) \quad (\text{Eq. 1.7})$$

吸着量の大きいところでは吸着熱は凝縮熱に近づく、吸着量が多いときつまり相対圧が高い領域では多層吸着が起こっている可能性があり、表面特性について議論するためには低吸着量での吸着熱が重要である。しかし、吸着量が低い部分では圧力差が小さくなるため計算誤差が大きくなるので注意が必要である。また、可逆的な反応においてのみ成立する式であるため、理論上は化学吸着熱などを算出することはできない。

(2) 固体酸特性

固体触媒の多くは、酸性、塩基性のどちらか、あるいはその両方の性質を示し、酸性を有するものの総称を固体酸という[1.36]。固体酸触媒は 1930 年頃、不均一触媒を利用することによって石油のオクタン価が上昇することがわかり、均一触媒と同様に固体の表面も酸・塩基性を示すことが知られてきた[1.37]。固体酸には、反応物にプロトンを与える Brønsted 酸あるいは反応物から電子対を受け取る Lewis 酸が存在する。固体触媒の活性点は表面上に存在する酸性点であり、触媒の持つ酸塩基特性は触媒を開発する上で重要な指標となる。前述の吸着剤も固体酸触媒であり、表面は酸・塩基性を示す。固体酸は塩基性物質に対して効果的に働くため、表面の酸塩基を高めることによる触媒特性の向上が行われてきた[1.38, 1.39]。固体酸塩基を向上させる 1 つの方法に異種金属ドーピングによる固体酸点の形成が挙げられる[1.40-1.44]。メソポーラスシリカにおいては、シリカネットワーク中に異種金属を組み込みやすく、組み込まれた異種金属周辺が固体酸点として働く。

固体酸の能力を示す指標に酸性度、酸強度及び酸の種類がある。酸性度は酸量（酸点の数）を示し、酸強度は酸の強さを示す。また、酸の種類は Brønsted 酸と Lewis 酸に分類される。本項ではこれらの分析手法について説明する。

1) 指示薬法

指示薬法は指示薬の色の変化によって酸強度を測定し、色の変化に使用された滴定剤の量によって酸性度を測定する手法である[1.45-1.47]。初めに指示薬を添加した有機溶媒中に試料を浸漬させ、指示薬を試料表面に吸着させる。試料が固体酸性であれば（表面に吸着した）指示薬が酸性色に呈色する。指示薬毎に pK_a が決まっているため、酸性色に呈色した指示薬の pK_a 以下の酸強度を持つことがわかる。種々の指示薬を用いて表面の酸強度を求めることができる。また、塩基性滴定剤によって、酸性色から塩基性色に変わるまでに必要とした塩基量から酸性度を決定することができる。本手法は簡便でありよく使用されるが、固体表面の呈色を確認するため、有色固体には不向きである。また、色の変化の判断も個人に委ねられる部分が多く、変色の待ち時間による個人差が大きい。さらに、指示薬法では酸の種類を特定することはできないため、酸の種類を知りたい場合は塩基吸着 IR と組み合わせて測定する必要がある。

2) 塩基昇温脱離 (TPD) 法

塩基昇温脱離 (TPD) 法は塩基性ガスを吸着させた固体を昇温することで吸着した塩基性ガスの脱離温度から酸強度や強度分布を、塩基性ガスの脱離量から酸量を測定する手法である[1.48-1.53]。塩基性ガスとしては NH_3 ガスが使用されることが多い。また、TPD 法によって得られる酸強度は Low ピークや High ピークと表現されることが多い。指示薬法と比べて強度分布を知ることができる、有色固体でも測定できるという利点がある。さらに、昇温速度を変えることによって脱離温度の変化を測定し、吸着熱を算出した報告もある[1.54]。しかしながら、TPD 法はあくまでも脱離挙動を測定していることに注意が必要である。

3) 塩基吸着 IR

塩基吸着 IR は塩基を吸着させた固体の FT-IR を測定し、塩基の結合状態を確認することで酸の種類を測定する手法である[1.50, 1.51, 1.55, 1.56]。塩基としてはピリジンがよく用いられる。ピリジンは酸点に吸着することで Fig. 1.3 のような結合状態をとる。ブレンステッド酸点に吸着すると(a)の結合状態をとり、ルイス酸点に吸着すると(b)の結合状態をとる。塩基吸着 IR は酸の種類を分類するのに適しているが、それぞれの酸量を定量することは難しく、他の分析と組み合わせる必要がある。

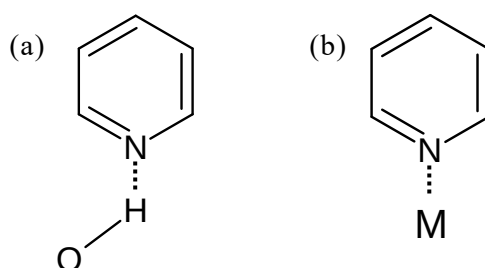


Fig. 1.3 固体酸点に吸着したピリジンの状態 ((a)ブレンステッド酸点、(b)ルイス酸点)

4) その他の固体酸塩基性分析

1)-3)で述べた分析手法に加えて、固体酸の能力を示すための様々な分析手法が提案されてきた。Umansky らは指示薬法の変色判断に対して、分光光度法を利用して指示薬の着色を確認した。イソブタンの変換による触媒活性を調査し、得られた酸性度が触媒活性と相関があることを示した[1.57]。また、Zhang らは、逆ガスクロマトグラフィーを使用してブレンステッド酸の原因を特定した。彼らの方法で得られた酸性度は滴定法で得られた酸性度と相関関係があり、酸性点の密度と総酸性度に関する情報を提供した[1.58]。

これらの分析手法を用いて固体酸点を定性及び定量化し、固体酸性の向上に関する研究は数多く行われているが、触媒反応促進に関する研究が多く、純粹に吸着能と比較された例は少ない。不均一触媒反応において、吸着の寄与は無視できないため、改めて固体酸と吸着能の関係を議論する必要があると考えられる。また、反応促進に関する研究は固体酸としての能力に加えて使用される触媒の種類が大きく関係しており、それぞれの反応について固体酸触媒の種類による系統的な研究は行われていない。固体酸性の向上により吸着能を向上させ様々な反応に応用するためには、固体酸と吸着の関係について詳細な議論が必要である。

1.3 光触媒

1.3.1 光触媒とは

光触媒とは、「酸化チタンなどの半導体と呼ばれる固体材料が光を吸収したときに進行する化学反応で、反応前後において固体材料が変化しないもの」である[1.59]。用語としての光触媒の歴史は長いが、明確に定義されてきたわけではないため、分野によっては解釈が異なる場合もある。光触媒反応を化学プロセスの観点からみると、その特徴として、

- ①常温・常圧で反応が進行するため反応装置が簡便であり、分解反応だけでなく比較的不安定な物質を合成することもできる。
- ②光触媒反応は水があっても反応し、場合によっては水が存在する場合に加速される。
- ③光触媒反応は酸化剤や還元剤を使わない酸化還元反応なので、余分な副生成物が無い。
- ④原理的には光触媒は繰り返して使用できる。
- ⑤光の照射をやめれば反応は直ちに停止するので安全である。

実際に光触媒反応が進行するかどうかについては、通常の化学反応と同じように、熱力学的な面と速度論的な面の両面から考察する必要がある。

1.3.2 光触媒反応

光触媒反応機構と有害物質の酸化分解過程の一例を Fig. 1.4 に示す。光触媒はバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することによって価電子帯の電子が励起され、電子と正孔が生成する。励起電子と正孔は粒子表面まで移動し、表面に吸着している物質と酸化還元反応を起こす。電子は酸素を還元してスーパーオキシドアニオン ($\cdot\text{O}_2^-$) を正孔は水を酸化してヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) を生成するといわれている[1.60]。これらのラジカル基は原子酸素を基本としており、電子や水素と結びつき活性酸素種と呼ばれる。 $\cdot\text{OH}$ は塩素やオゾンよりも格段に高い酸化力があり、有機化合物などの酸化分解に有用である。これらが TiO_2 内部を拡散し、触媒表面で酸素を還元したり、水を酸化したりして種々の活性酸素種を生成する。一般的には、化合物の電子密度の高い部位を $\cdot\text{OH}$ が攻撃して OH 基の付加や酸化が起こる。生成する各種の中間体は TiO_2 の吸着性の大きさにも影響されて、それぞれの分解プロセスが決まる。最終的に VOC などの有機物は二酸化炭素となり、硫黄や窒素、リンの化合物は無機化される。

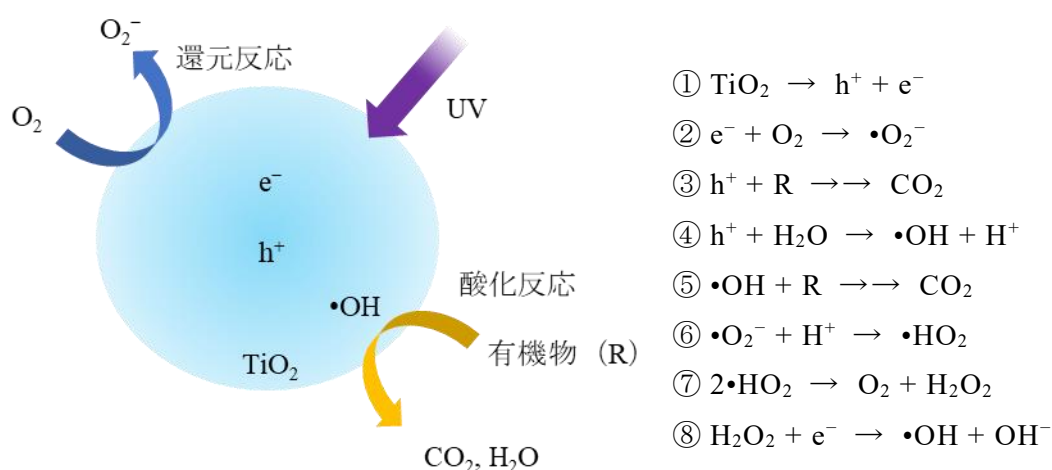


Fig. 1.4 光触媒反応機構と有害物質の酸化分解過程

1.3.3 光触媒材料

1.1 で述べた環境問題の解決のために光触媒も利用されている。ここでは酸化チタン (TiO_2)、酸化タングステン (WO_3) について説明する。それぞれの特徴について以下にまとめた。

(1) TiO_2

TiO_2 は代表的な光触媒であり、安価で化学的に安定であり無害であるという特徴を持ち最もよく利用されている。 TiO_2 にはアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の 3 種類の構造がある。さらに、ブロンズ型という結晶構造も報告されている。熱力学的にはルチルが安定相である。光活性の観点からは一般的にアナターゼ型が高いと言われている。アナターゼ型の光活性が高い理由の一つとしてエネルギー構造の違いが挙げられ、アナターゼ型のバンドギャップは 3.2 eV、ルチル型は 3.0 eV とアナターゼ型の伝導帯位置が 0.2 eV だけ高いことがわかっている。しかしながら、光活性において TiO_2 の結晶系以外に、粒径、結晶性、表面構造など多くの因子が影響を受けるため、一概に一つの因子によって決定づけることはできない。

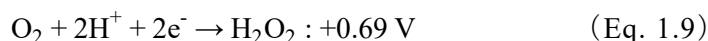
TiO_2 の欠点に比表面積が低く吸着能が低いこと、光生成キャリアである電子正孔が再結合しやすいことが挙げられる。前者は TiO_2 自体の多孔質化あるいは多孔質材料との複合による高比表面積化が取り組まれている。後者は WO_3 などのエネルギー構造の異なる光触媒と複合することによって電子および正孔を分離して再結合を抑制するという研究が行われている。この電荷の分離には光触媒だけではなく、カーボンなどの導電性の物質も使用されることがある。

(2) WO₃

WO₃は金属酸化物半導体の一つであり、光触媒や光電気化学セル、ガスセンサーなど広く応用されている[1.61]。金属酸化物によるガス検知は、酸化物表面に吸着された酸素とガスの相互作用に依存しており、吸着された酸素に電子がトラップされることで酸化物の電気抵抗が増加することが利用されている。吸着酸素は電子によってイオン化され、それが VOC と反応することを利用して VOC センサーとしても研究されている[1.62, 1.63]。また、酸性酸化物である WO₃は有機酸で汚染された廃水を処理できるほど、酸性水溶液中での高い光安定性を示す[1.64]。WO₃のバンドギャップは2.6 eVとTiO₂のバンドギャップ(3.0-3.2 eV)よりも狭く、光の吸収波長領域が広い。そのため主に可視光応答型の光触媒として研究されている。TiO₂とWO₃のバンドギャップおよび光触媒表面での活性酸素種の電位をFig. 1.5に示す。WO₃はTiO₂よりも価電子帯上端が低く、十分な酸化力を有しているが、伝導帯下端が酸素の一電子還元準位よりも低いため、酸素の一電子還元(Eq. 1.8)ができない。



そのため、WO₃では酸素は二電子還元(Eq. 1.9)される。



2つの電子が近接する必要があるため反応率が低くバンドギャップも狭いため、電子と正孔の再結合が高い。

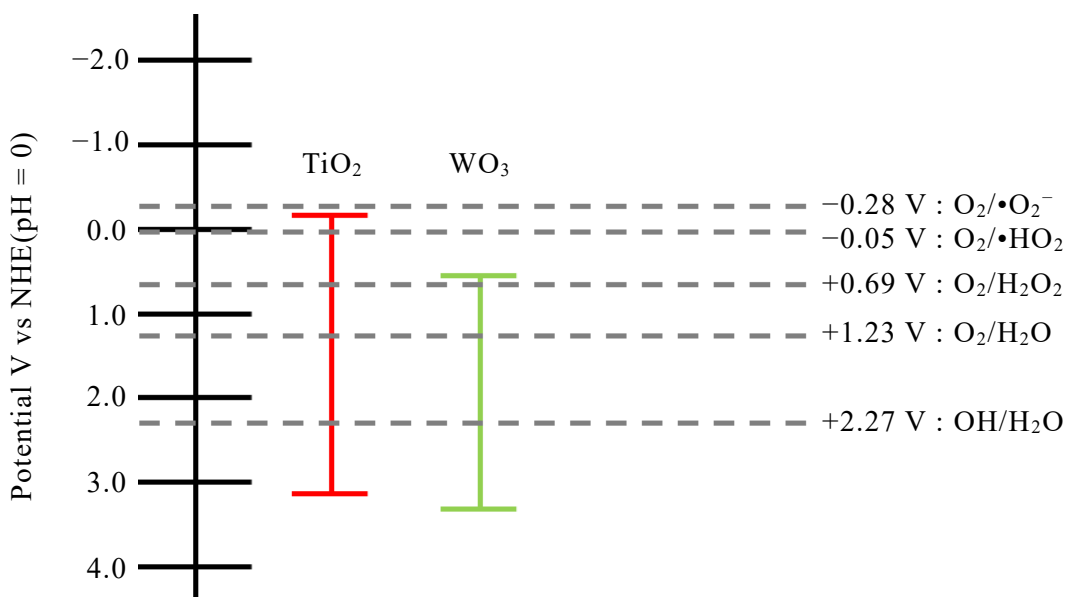


Fig. 1.5 TiO₂ および WO₃ のバンドギャップと活性酸素種の電位[1.65, 1.66]

反応を促進させるため、前述のような TiO₂ との複合による電荷分離による電子と正孔の再結合の抑制が取り組まれている。異なる光触媒の組み合わせによる電荷の移動には 4 つの機構が提案されている[1.67]が、その中で TiO₂ と WO₃ の組み合わせで

考えうるタイプⅡヘテロ結合型[1.68, 1.69]およびZスキーム型[1.70-1.72]の機構について簡単に説明する。タイプⅡヘテロ接合型およびZスキーム型の電荷移動のイメージをFig. 1.6に示す。ヘテロ接合型では、励起した電子が伝導帯の高い方から低い方へ、正孔が価電子帯の低い方から高い方へ移動して電子と正孔の再結合が抑制される機構である。一方Zスキーム型では、伝導帯の低い方で励起した電子がもう一方の光触媒の正孔と再結合が起こることによって再結合が抑制される機構である。どちらも一方の光触媒に電子を、もう一方の光触媒に正孔を移動させることによって電荷分離が行われているが、その後の酸化還元反応が行われる光触媒が異なっている。実際にどちらの機構で反応が進んでいるかについてはあまり報告されておらず、 TiO_2 と WO_3 の複合においても2つの機構による報告が行われている。

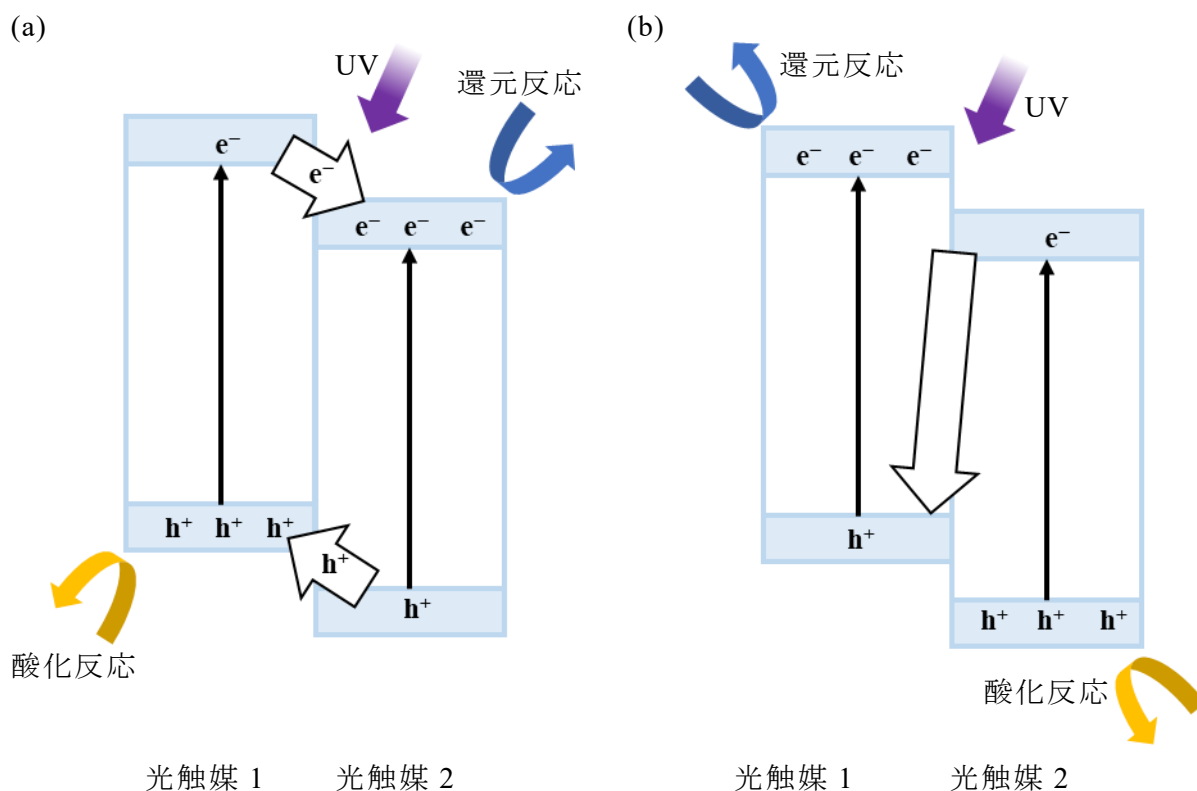


Fig. 1.6 電荷移動機構のイメージ ((a)ヘテロ接合型、(b)Z スキーム型)

1.3.4 光触媒の実用化

光触媒の実用化にあたり、PIAJ 製品認証というものがある[1.73]。PIAJ 製品認証は光触媒工業会が性能、利用方法などが適切であることを認めた光触媒製品に与える製品認証制度であり、現在は日本国内で製品化した製品に与えられている。光触媒材料を実用化するためには JIS に基づいた評価を行い、光触媒製品認証基準を満たす必要がある。一方で吸着・光触媒は常に UV を当てることができない環境では吸着能によって有害物を除去し、回収後 UV を当てて再利用するといった使い方が可能である。用途に応じて使い分けが可能な吸着・光触媒を実用化する基準は今のところなく、実用化のためには光触媒の基準を満たすしかない。しかしながら、吸着・光触媒はそのコンセプトの一つが吸着による除去のため、光触媒の実用化基準とは異なる指標が必要だと考えられる。

1.4 吸着・光触媒

1.4.1 吸着・光触媒の例

種々の多孔性吸着剤の再生利用を目的として、光触媒との複合化が取り組まれている。光触媒の視点からは吸着剤は光触媒単体として機能し、複合触媒の高比表面積化によって吸着能を向上させるため、光触媒単体よりも水層や気相からの有機成分の速やかな除去に効果的である。また、吸着能を向上させると暗所でも有害物質が除去できるなどのメリットがある。吸着剤と光触媒の複合例を Table 1.2 に示す。吸着剤と同様に細孔制御や表面制御による高機能化が取り組まれている。これらの中で、シリカーチタニア複合体は細孔の制御が容易であり、 TiO_2 が単体でも高い光触媒活性を有するため、環境浄化の分野で広く研究されてきた。

Table 1.2 吸着剤と光触媒の複合例

吸着剤	光触媒	Ref. No.
活性炭	TiO_2	[1.74-1.79]
ゼオライト	TiO_2	[1.80-1.83]
メソポーラスシリカ	TiO_2	[1.84-1.92]

先行研究ではゾルゲルプロセスによってメソポーラスシリカーチタニアを合成し、気相のアセトアルデヒド (CH_3CHO) を使用して光触媒活性を評価してきた[1.93]。合成したメソポーラスシリカーチタニアは暗所下で CH_3CHO に対して高い吸着能を示すとともに、その後の UV 照射によって高い光分解特性を示した。しかしながら、吸着・光触媒の機能は市販の吸着剤や光触媒との比較による定性的な評価しか行われていない。吸着濃縮により光分解特性が向上したとも言われているが、市販の光触媒との比較では吸着と光分解は同時に起こっているため、厳密には吸着濃縮の効果を説明できていない。吸着光触媒は使用ケースによって機能を制御する必要がある。例えば、高濃度で VOC が発生し速やかな除去が求められる場合、分解能の高い光触媒を利用し、UV を常に照射するなど VOC を速やかに分解し無害化する機能が求められる。一方で、低濃度の場合は触媒との接触が少なくなるため、触媒に VOC を引き付ける力（吸着力）が求められる。このような場合、吸着平衡を満たさない限りは速やかな分解は必要がない。また、吸着し保持する機能があれば、常に UV を照射する必要がなくなるなどのメリットもある。このように使用ケースに合わせた触媒を設計するためにも、吸着光分解能の定量的な解析が必要である。

1.4.2 吸着・光分解速度解析

速度解析は光触媒活性を定量的に解析するための効果的なアプローチの一つである。ターゲットガスが低濃度であり触媒の表面で即座に分解するとき Langmuir-Hinshelwood モデルから導出された擬一次速度式が光触媒反応の定量的な解析において適用される[1.94-1.98]。反応物の濃度などの揭示変化曲線が直線である場合には、反応速度はその直線の傾きから求めることができ、直線的に変化しない場合には、反応速度を決めるのは容易ではない。原理的には反応速度は揭示変化曲線の任意の時間における接線の傾きであるが、どの時間をとるかによって速度は大きく変化する。このような場合、初速度を求めることがある。光触媒反応において、注目する化学物質について一次反応である場合、このような結果を与える理由はいくつか考えられる。

- ・光触媒反応の表面に吸着した基質はすぐに反応し、実質的に表面の濃度はゼロであるため、基質が表面に到達する速度が反応速度になる。基質が表面にやってくるのは拡散現象であり、その速度はその化学物質の濃度に比例するので、反応速度は反応基質について一次である。

- ・反応基質は表面に吸着して反応するが、反応に比べて吸着が速いため、常に表面における吸着平衡が成立している。吸着平衡は、最も単純な吸着等温式である Langmuir 式に従うが、基質の濃度が低い領域では、吸着量は基質濃度に比例する。反応速度は基質の吸着量に比例し、これが基質濃度に比例するため、反応基質について一次である。

- ・光触媒反応により一定速度で何らかの活性種が生じ、これが表面から液相あるいは気相に拡散する。これと反応する基質の濃度に比例して反応速度が増大する。

これらは例に過ぎず、一次反応であることがわかったとしても反応機構が解明されるわけではない。反応速度論の教科書には二次反応の説明もあるが、光触媒反応に限らず、二次反応の速度式が得られることは稀である。

実験的に反応速度式が得られれば、プロットから反応速度定数を求めることができる。様々な光触媒を使って実験を行い、得られた反応速度定数を比較している報告は多いが、各種条件や評価法が異なっており、反応速度定数を別の報告と比較することにはほとんど意味がない。また、仮に反応速度定数が求まっても、実際の反応系は非常に複雑で、定数の値が真に何を意味しているのかを深く考察する必要がある。

吸着光触媒複合体においても擬一次速度解析が行われてきたが、それらの多くは生データと一致していない。これは擬一次速度式による直線近似は対数プロットで行われており、実際の濃度推移との誤差が緩和されるためである。また、その原因は擬一次速度式の仮定において低濃度近似により吸着ステップが排除されたためである。

吸着現象に着目し、吸着ステップを考慮した速度式が提案されている[1.99]。草壁らは液相中のメチレンブルーに対するチタニア-シリカ複合体の光触媒能を評価し、吸着を考慮した速度解析について報告した。彼らは、分解過程を吸着した有機物の光分解と液相中の有機物の直接的な光分解に分離した。速度解析によって得られた解析

曲線は実験値とよく一致し、シミュレーションにより液相中の有機物の直接的な光分解量と吸着した有機物の光分解量が表現された。しかしながら、彼らの速度式は、脱着した有機物が液相に戻ることを想定されておらず、またメチレンブルーの濃度変化のみで解析されている。気相の VOC に対しての吸着光触媒試験では分解生成物の濃度変化も測定されていることが多いため、分解生成物も考慮した解析モデルが必要である。

1.5 本研究の目的

本研究の目的は高機能な多孔質環境浄化材料の設計指針を確立することである。メソポーラスシリカに注目し、以下の3つのテーマに取り組んだ。①メソポーラスシリカーチタニアの吸着・光触媒活性について速度解析に取り組み、吸着光分解機能の定量化に取り組むとともに、光分解に対する吸着の影響を議論した。②メソポーラスシリカーチタニアに WO_3 光触媒を複合することによる光触媒機能の改善に取り組み、速度解析によって光分解機構の考察を行った。③メソポーラスシリカーチタニアに対して水蒸気吸着測定を行い、等量微分吸着熱を算出した。Ti 導入形態と吸着熱の関係について議論した。最終的に VOC の吸着と光分解に対するメソポーラスシリカーチタニア環境浄化触媒の設計指針を示す。本論文の構成を以下に示す。

第1章では、本研究の目的についてまとめた。

第2章では、メソポーラスシリカーチタニアの吸着光分解特性を速度解析によって議論する。

第3章では、メソポーラスシリカーチタニアと WO_3 の複合に取り組み、電荷の分離による高機能化を図り、第2章の速度論モデルの適用を試みる。

第4章では、吸着特性に焦点を当て、メソポーラスシリカーチタニアの水蒸気等量微分吸着熱を算出し、吸着熱によるメソポーラスシリカーチタニア表面機能の考察について述べる。

第5章では、本研究の総括を行う。

第 2 章

メソポーラスシリカーチタニア吸着光触媒の 速度解析

第2章 メソポーラスシリカーチタニア吸着光触媒の速度解析

2.1 緒言

一般的に光触媒活性は典型的な TiO_2 を参照として定性的に評価される。光触媒活性に寄与する吸着の影響を議論し理解するためには、定量的な解析が必要である。速度解析は光触媒活性を定量的に解析するための効果的なアプローチの一つである。ターゲットガスが低濃度であり触媒の表面で即座に分解するとき、Langmuir-Hinshelwood モデルから導出された擬一次速度式が光触媒反応の定量的な解析において適用される。吸着光触媒複合体においても擬一次速度解析が行われてきたが、それらの多くは生データと一致していない。これは擬一次速度式の仮定において低濃度近似により吸着ステップが排除されたためである。一方で吸着ステップを考慮した速度式も提案されており[2.1, 2.2]、その計算とシミュレーションは実験値とよく一致した。本研究では吸着の寄与を定量化するためメソポーラスシリカーチタニア吸着光触媒複合体の吸着光分解特性を速度解析によって定量的に評価した。Ti 源の異なる 3 種類のメソポーラスシリカーチタニアを作製し、気相の CH_3CHO を用いて光触媒活性を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 使用試薬

使用した試薬を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 合成に使用した試薬

試薬名	化学式	純度・濃度	製造元
オルトケイ酸テトラエチル	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	95.0%	富士フィルム和光 純薬株式会社
オルトチタン酸テトラエチル	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	-	Sigma-Aldrich®
塩化チタン(IV)溶液	TiCl_4	16.0- 17.0%	富士フィルム和光 純薬株式会社
AEROXIDE®TiO ₂ P25	TiO_2	99.5%	日本アエロジル株 式会社
アセチルアセトン	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	99.0%	富士フィルム和光 純薬株式会社
塩化ステアリルトリメチルア ンモニウム (C ₁₈ TAC)	$\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{ClN}$	98.0%	東京化成株式会社
塩酸	HCl	35.0- 37.0%	関東化学株式会社
エタノール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.5%	富士フィルム和光 純薬株式会社
アセトアルデヒド (液体)	CH_3CHO	99.5%	Sigma-Aldrich®
アセトアルデヒド (気体) (N ₂ バランス)	CH_3CHO	488ppm	住友精化株式会社
二酸化炭素 (気体) (N ₂ バランス)	CO_2	約 100ppm	ジャパンファイン プロダクツ 株式会社
メチルイエロー	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$	≤100%	富士フィルム和光 純薬株式会社
ベンゼン	C_6H_6	99.8%	富士フィルム和光 純薬株式会社
n-ブチルアミン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	98.0%	富士フィルム和光 純薬株式会社

2.2.2 メソポーラスシリカーチタニアの調製

(1) Ti 源に TEOT を用いて合成したメソポーラスシリカーチタニア (MS-TEOT)

Ti 源にオルトチタン酸テトラエチル (TEOT) を用いて合成した MST の合成フローを Fig. 2.1 に、合成条件を Table 2.2 にそれぞれ示す。乾燥 N_2 で置換したグローブボックス中で 100 mL ビーカーに TEOT とアセチルアセトンを加え混合した。室温で 30 min の攪拌を行い、TEOT をアセチルアセトンでキャッピングし加水分解を制御した。初め TEOT は黄色透明であったが、アセチルアセトンを加えることで橙色に変化した。そこに TEOS を添加し、90 min の攪拌を行った。攪拌後、グローブボックスから大気中に取り出し、界面活性剤 ($C_{18}TAC$) と塩酸を用いて $pH = 2$ に調製した水を添加し、 $50^\circ C$ の水浴で一晩攪拌した。初めに界面活性剤がミセルを形成し、ミセル集合体の表面の正に帯電した部分にシラノール基が近づくことによってミセル周りにシリカネットワークが形成される。ゲル化後の試料は黄色透明なキセロゲルであった。ゲル化後、界面活性剤を除去するため、空气中、昇温速度 $2^\circ C\ min^{-1}$ で $600^\circ C$ 、4 h 仮焼し、粉碎して生成物を得た。

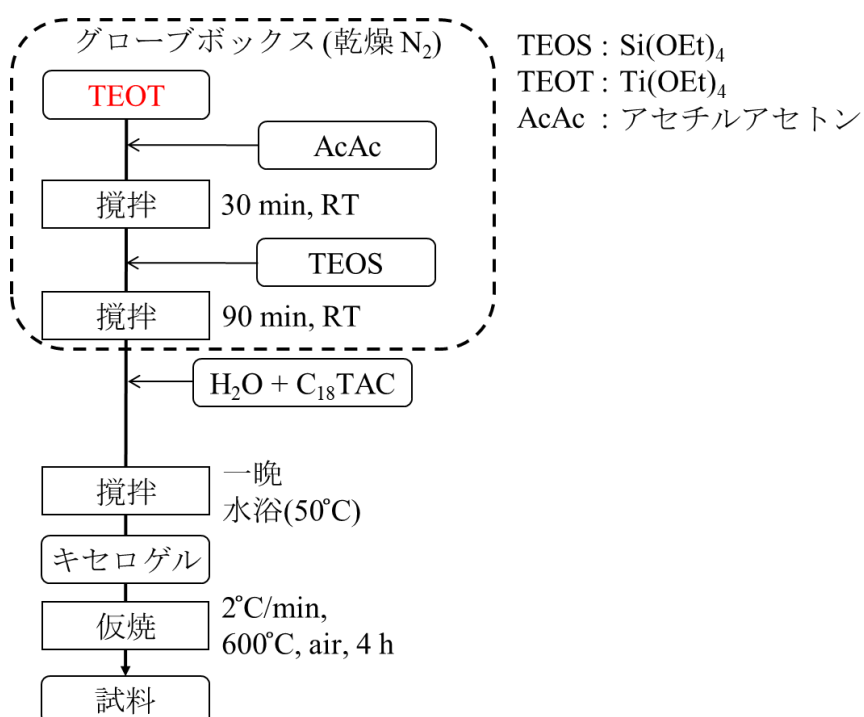


Fig. 2.1 MS-TEOT の合成フロー

Table 2.2 合成条件 (Ti/Si = 0.1 の場合)

	TEOS	$C_{18}TAC$	H_2O	TEOT	AcAc
モル比	1	0.2	20	0.1	0.1

(2) Ti 源に TiOCl_2 または P25 を用いて合成したメソポーラスシリカーチタニア (MS- TiOCl_2 、MS-P25)

Ti 源に TiOCl_2 または P25 を用いて合成した MST の合成フローチャートを Fig. 2.2 に示す。1.5 L のガラスビーカーに TiCl_4 溶液 500 mL を加え、氷浴下で攪拌し、水 835 mL を数回に分けて加え、希釈した。調製した TiCl_4 水溶液を褐色のガラス瓶に小分けし、冷暗所で保存した。この水溶液を 2 M TiOCl_2 水溶液とした。大気中で 100 mL ビーカーに TEOS、 C_{18}TAC 、塩酸を用いて $\text{pH} = 2$ に調製した水を加え、 50°C の水浴で 30 min 攪拌を行った。攪拌後、 TiOCl_2 水溶液または P25 粉末を加え、 50°C の水浴で一晩攪拌した。ゲル化後、空气中、昇温速度 2°C min^{-1} で 600°C 、4 h 仮焼し、粉碎して生成物を得た。

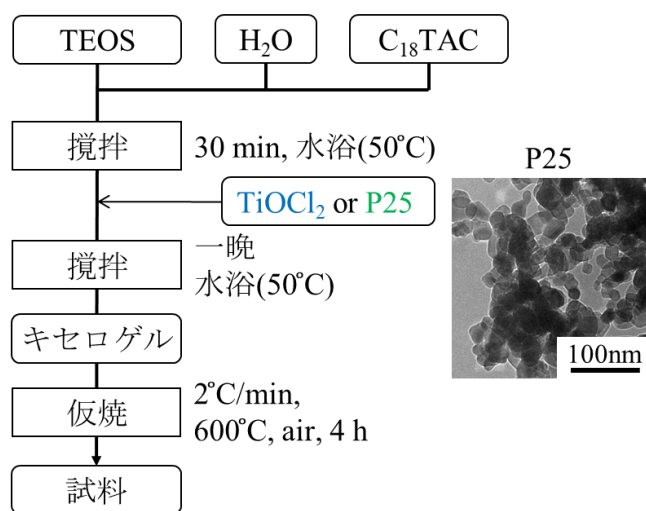


Fig. 2.2 MS- TiOCl_2 および MS-P25 の合成フロー

2.2.3 評価方法

(1) 粉末 X 線回折（粉末 XRD）

全自動多目的 X 線回折装置（SmartLab、株式会社リガク製、九州大学中央分析センター伊都地区所有）により試料の結晶相を同定した。測定条件を Table2.3 に、同定に使用した PDF カード番号を Table2.4 にそれぞれ示す。

Table 2.3 XRD 測定条件

Target	CuK α
管電圧	40 kV
管電流	30 mA
フィルタ	K β フィルタ
発散スリット	1/3
受光スリット 1	8 mm
受光スリット 2	13 mm
スキャンスピード	2.0°/min
サンプリング幅	0.02°
走査軸	2 θ / θ
試料ホルダー	ガラス試料板
検出器	高速 1 次元 X 線検出器 D/teX Ultra

Table2.4 PDF カード番号

名称	PDF カード番号
TiO ₂ (Anatase)	156838
TiO ₂ (Rutile)	200391

(2) 透過型電子顕微鏡（TEM）

透過型電子顕微鏡（H-7500、株式会社日立製作所製）によりシリカマトリックス中の TiO₂ の形態観察を行った。観察試料は試料粉体をエタノールに入れ、超音波で分散し、TEM 観察用のマイクログリッドに分散液を滴下して、デシケータ内で真空乾燥させたものを用いた。加速電圧は 100 kV とした。

(3) 拡散反射紫外・可視（UV-VIS）吸光光度測定

分光光度計（U-3300, 株式会社日立ハイテクノロジーズ製）により拡散反射スペクトルを測定した。得られた反射スペクトルは Eq. 2.1 を用いて Kubelka-Munk 関数に変換した。本研究では、吸収が見られた範囲を直線で近似し、ベースラインとの交点を吸収端とした。拡散反射紫外可視吸光光度測定条件を Table2.5 に示す。測定試料はスライドガラスで粉末を挟んだものを用いた。

$$F(R)=\frac{(1-R(\lambda))^2}{2R(\lambda)} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

$F(R)$: Kubelka-Munk 関数、 $R(\lambda)$: 波長 λ の時の反射率

Table 2.5 拡散反射紫外可視吸光光度測定条件

光源	D2 ランプ（紫外域） WI ランプ（可視域）
光源切換波長	340 nm
スキャンスピード	300 nm/min
スリット	5.0 nm

(4) N₂ 吸着測定

高精度ガス・蒸気吸着量測定装置（BELSORP-max, マイクロトラック・ベル株式会社製）により比表面積と細孔径分布測定を行った。測定試料は吸着測定用前処理装置（BELPREP-vacII, マイクロトラック・ベル株式会社製）により測定前に真空下、300℃で 5 h 熱処理を行った。得られた N₂ 吸着等温線から Brunauer-Emmett-Teller（BET）法、Barrett-Joyner-Halenda（BJH）法を用いて BET 比表面積、細孔分布を算出した。N₂ 吸着測定条件を Table2.6 に示す。

Table 2.6 N₂ 吸着測定条件

吸着ガス	N ₂
分子断面積	0.162 nm ²
空気恒温槽温度	50℃
吸着温度	-196.1℃
飽和蒸気圧	実測

(5) 指示薬法による酸性度測定

溶媒にベンゼン、滴定剤に *n*-ブチルアミン、指示薬にメチルイエローを用いて試料表面の酸性度測定を行った。試料を 100°C で約 5 h 乾燥させ、0.05 g を秤量し、10 mL のガラス管に入れた。試料を 100°C で 3 h 以上再乾燥させ、0.1wt%指示薬-ベンゼン溶液を 2 mL 加えた。指示薬-ベンゼン溶液中の試料にマイクロビュレットを用いて 0.5 N *n*-ブチルアミンベンゼン溶液を数滴滴下した。滴下後、サンプル管を振り約 10 min 静置した。この操作を試料表面の色が変化するまで繰り返した。本研究では、各試料について 3 回測定を行い、平均の酸性度を算出した。酸性度は Eq. 2.2 から算出した。指示薬の情報を Table 2.7 に示す。メチルイエローは通常塩基型である黄色を示すが、固体酸に吸着すると共益酸型となり赤色を示す。

$$\text{酸性度}(\text{mmol g}^{-1}) = \frac{\text{n-ブチルアミンベンゼン滴定量}(\text{mL})}{\text{試料重量}(\text{g})} \times \text{規定度}(\text{N}) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Table 2.7 指示薬の情報

試薬名	化学式	pKa	変色域 (pH)	分子量(g/mol)
メチルイエロー	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	+3.3	2.9(赤)-4.0(黄)	225.29

(6) 吸着・光触媒能評価

本研究では VOC の 1 種である CH₃CHO を用いて触媒の吸着・光分解特性を評価した。バッチ容器内に導入した CH₃CHO の調製方法を示す。サンプル管に Sigma-Aldrich の CH₃CHO と水を体積比で 1:3 程度になるように混合し、混合溶液 1 mL を 1 L のテドラーバッグに導入した。テドラーバッグに N₂ を導入し、混合溶液を振り混ぜて CH₃CHO を気化させた。テドラーバッグ内の CH₃CHO 濃度を測定し、1 L のバッチ容器内が所定の濃度になるように気化させた CH₃CHO を導入した。反応物である CH₃CHO 及び分解生成物である二酸化炭素 (CO₂) の濃度は高性能汎用ガスクロマトグラフ (GC-14B, 株式会社島津製作所製および GC-2014, 株式会社島津製作所製) により分析し、検量線法により定量した。CO₂ はメタナイザ (MTN-1, 株式会社島津製作所製) によりメタン化を行い、メタンとして分析した。吸着・光触媒能評価はバッチ式反応器を用いて気相で行った。測定系を Fig. 2-3、ガスクロマトグラフの測定条件および吸着・光触媒特性試験条件を Table 2.8, 2.9 にそれぞれ示す。

- ① 試料を乾燥後 0.025 g を測り取り、水と混合してシャーレに入れ、約 5 h 乾燥させた。
- ② 1 L のバッチ容器に攪拌子、土台、暗幕、シャーレをセットし、石英製の蓋をして密閉した。
- ③ 200 mL/min で大気を流通させ、UV を 16 h 照射して表面に付着した有機物の除去を行った。この際、適当な台を用いてできるだけ UV ランプに近づけた。
- ④ 系内を擬似 air で 1 h 置換した。
- ⑤ コックおよびセプタム栓を用いてバッチ容器を密閉にした。

- ⑥ スターラーにより攪拌させ、バッチ容器内に CH_3CHO を導入し、暗所または UV 照射下で静置した。
- ⑦ CH_3CHO を導入してから 15 min 毎に系内の CH_3CHO 濃度と CO_2 濃度をガスクロマトグラフを用いて定量した。

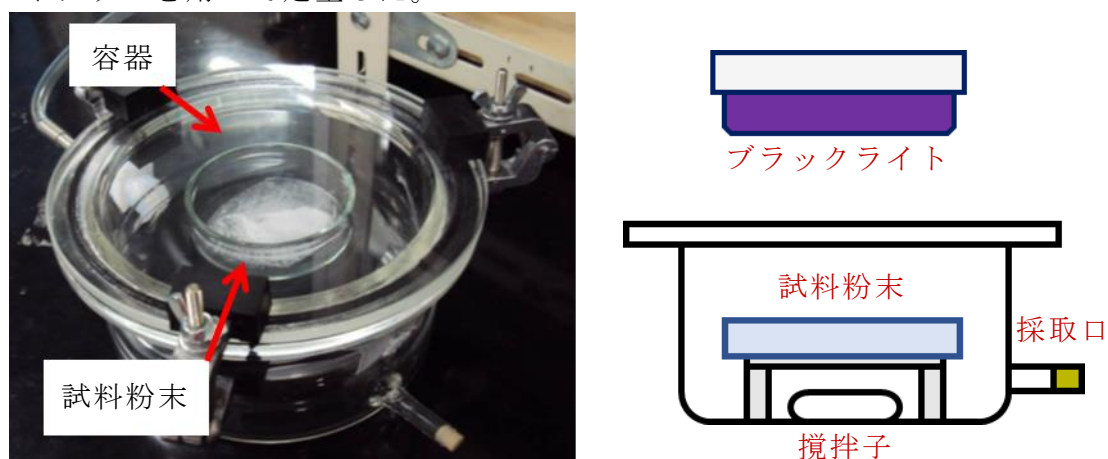


Fig. 2.3 吸着・光触媒能評価測定系（左：写真、右：模式図）

Table 2.8 ガスクロマトグラフ測定条件

	GC-14B	GC-2014
測定ガス	CH_3CHO	CO_2
キャリアガス	N_2	N_2
カラム	Sunpak-A	Sunpak-A
検出器	FID	FID
キャリアガス流量	50.0 mL/min	20.0 mL/min
インジェクタ温度	160°C	100°C
カラム温度	130°C	80°C
検出器温度	160°C	150°C
その他	-	MTN-1

Table 2.9 吸着・光触媒特性試験条件

容器体積	1 L
試料重量	25 mg
雰囲気	擬似 Air (N_2 : O_2 = 4:1)
CH_3CHO 初期濃度	50, 400, 800 ppm
UV 波長	300-352 nm
UV 照射強度	0.86 mW cm^{-2}

2.3 Ti 源の異なるメソポーラスシリカチタニアの合成と構造解析

メソポーラスシリカチタニア (MST) の光触媒特性は、比表面積や導入された光触媒の形態、結晶性などの触媒の構造によって変化する。MST の構造と光触媒能の関係を調査するため、本研究では、3 種類の MST を合成した。本項では合成した MST の基本的な構造を調査し、どのような特徴を持つ材料であるかを整理した。本章で合成した試料リストを Table 2.10 に示す。

Table 2.10 第 2 章サンプルリスト

サンプル名	Ti 源	Ti/Si モル比	Ti/(Ti + Si)モル比
MS	なし	0	0
MS-TEOT_010	TEOT	0.1	0.09
MS-TEOT_030		0.3	0.23
MS-TEOT_050		0.5	0.33
MS-TiOCl ₂ _010	TiOCl ₂	0.1	0.09
MS-TiOCl ₂ _030		0.3	0.23
MS-TiOCl ₂ _050		0.5	0.33
MS-P25_010	P25	0.1	0.09
MS-P25_030		0.3	0.23
MS-P25_050		0.5	0.33
P25	P25	-	-

メソポーラスシリカ (MS)、MS-TEOT、MS-TiOCl₂ および MS-P25 の XRD パターンを Fig. 2.4 に示す。MS はアモルファスシリカを示すハローピークが観察された。MS-TEOT_010 では MS と同様にハローピークのみが観察されたが、Ti/Si = 0.3 以上では TiO₂ のアナターゼ相を示すピークが観察された。一方で MS-TiOCl₂ 系では Ti/Si = 0.1 から TiO₂ のアナターゼ相を示すピークが観察され、Ti/Si の増加に伴いピーク強度が増加した。結晶ピークは Ti/Si = 0.3 で極大を示した。Ti/Si = 0.5 で結晶性が減少した理由としては Ti を多く導入したことにより粒子が増大し、仮焼による結晶化が進まなかったことが考えられる。MS-P25 系では全ての試料で P25 に起因する TiO₂ のアナターゼ相およびルチル相を示すピークが観察された。

MS-TEOT, MS-TiOCl₂ および MS-P25 の TEM 像を Fig. 2.5 に示す。MS-TEOT_010 ではモノトーンのコントラストのみが観察され、電子線回折による回折スポットは観察されなかった。Ti/Si を増加させると不定形のマトリックス中に約 10 nm 程度の粒子が分散した様子が観察され、電子線回折により回折スポットが表れた。これらの結果は Ti/Si = 0.1 までは Ti がネットワークに組み込まれ、Ti/Si = 0.3 以上では TiO₂ として部分的に析出したことを示す[2.3]。MS-TiOCl₂ 系では全ての試料で不定形のマトリックスにナノ粒子が高分散している様子が観察され、電子線回折により回折スポット

が見られた。また、Ti/Si の増加に伴い粒子径が増加し、凝集する様子が起こった。XRD よりナノ粒子は TiO_2 であると考えられる。MS-P25 系では全ての試料で不定形のマトリックス中に MS- TiOCl_2 系の粒子径よりも大きい約 20 nm の粒子が分散している様子が観察され、電子線回折により回折スポットが見られた。XRD および粒子径より、粒子は P25 であると考えられ、P25 がシリカマトリックスに上手く分散したことがわかった。また、MS-P25 ではシリカマトリックス中の粒子以外に粒子の凝集体が観察された。

MS-TEOT_010 の XRD および TEM ではアモルファスシリカと同様の結果が得られ、導入した Ti はシリカネットワーク中に組み込まれたと考えられる。そこで、MS-TEOT 系において導入された Ti の状態を確認するために拡散反射 UV-VIS 吸光光度測定を行った。MS および MS-TEOT の拡散反射 UV-VIS スペクトルを Fig. 2.6 に、吸収端を Table 2.11 にそれぞれ示す。MS では測定範囲内で吸収は観察されなかったが、Ti の導入によって紫外領域に吸収が見られた。Ti/Si = 0.1 のとき吸収端は 350 nm であったが、Ti/Si の増加に伴い吸収端は高波長側にシフトし、Ti/Si = 0.5 では参照として測定した P25 と同等な 381 nm であった。これらの結果から MS-TEOT_010 ではシリカネットワークに Ti が組み込まれて存在することが確認された。

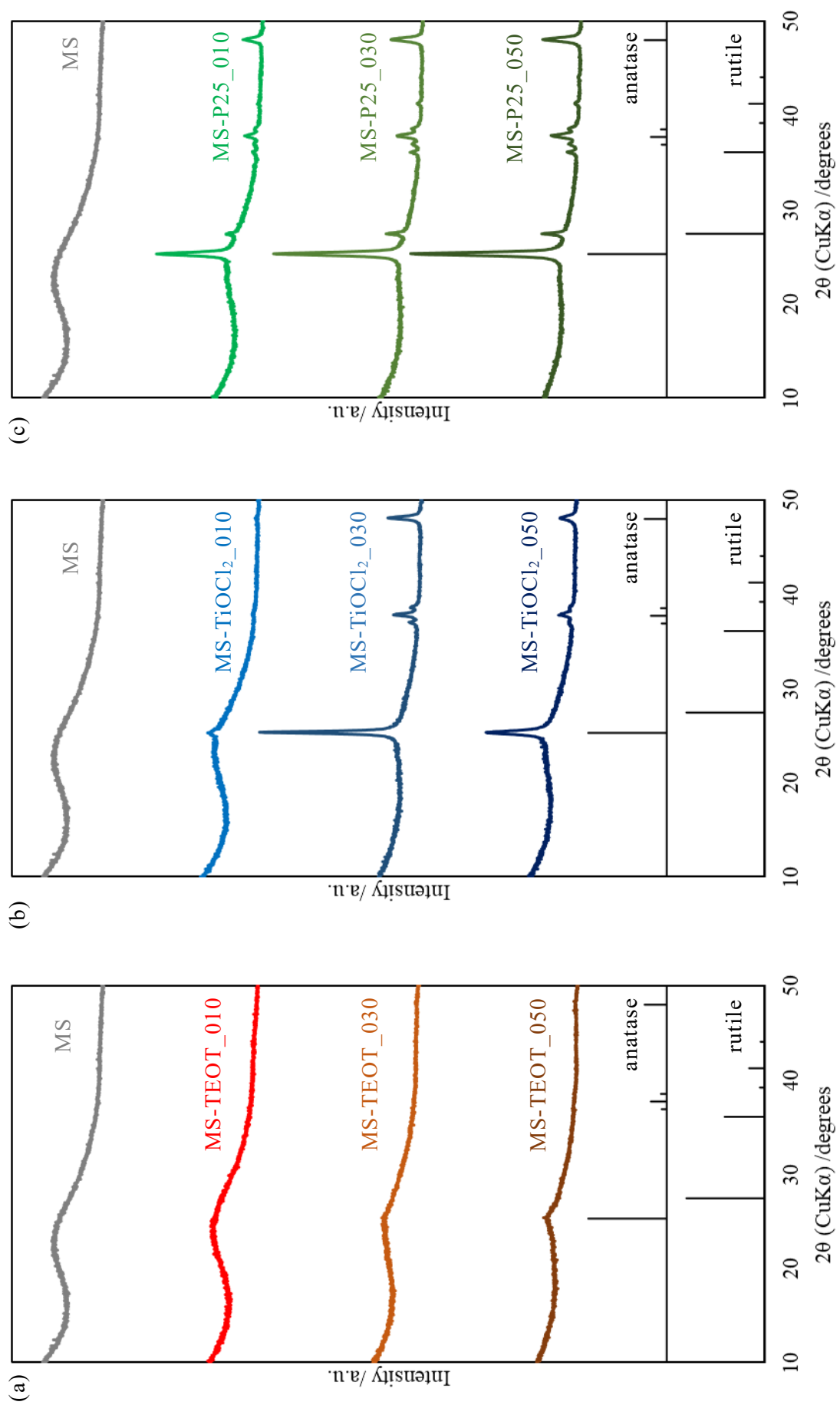


Fig. 2.4 MS および MST の XRD パターン (a)MS-TEOT, (b)MS-TiOCl₂, (c)MS-P25)

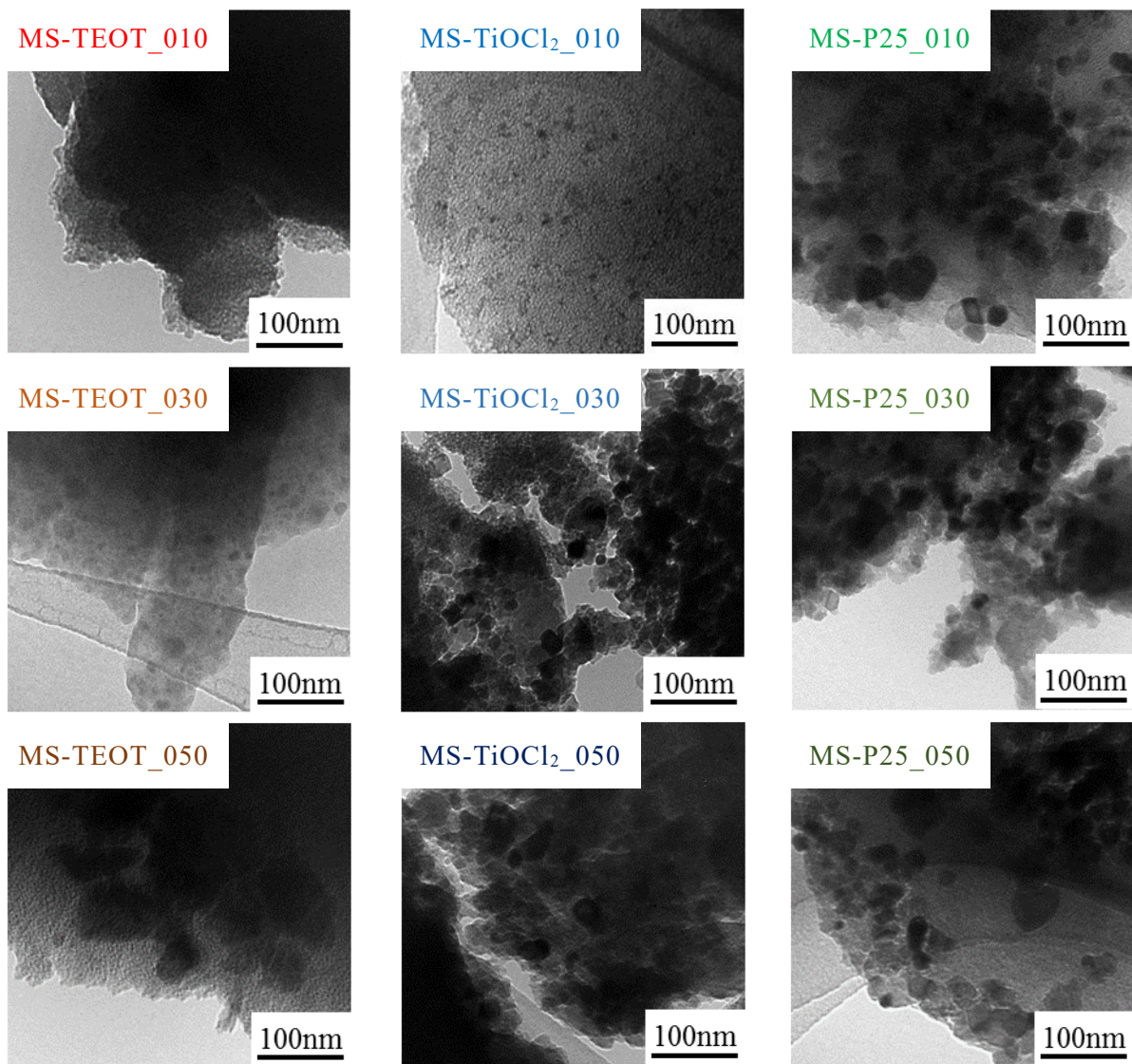


Fig. 2.5 MST の TEM 像

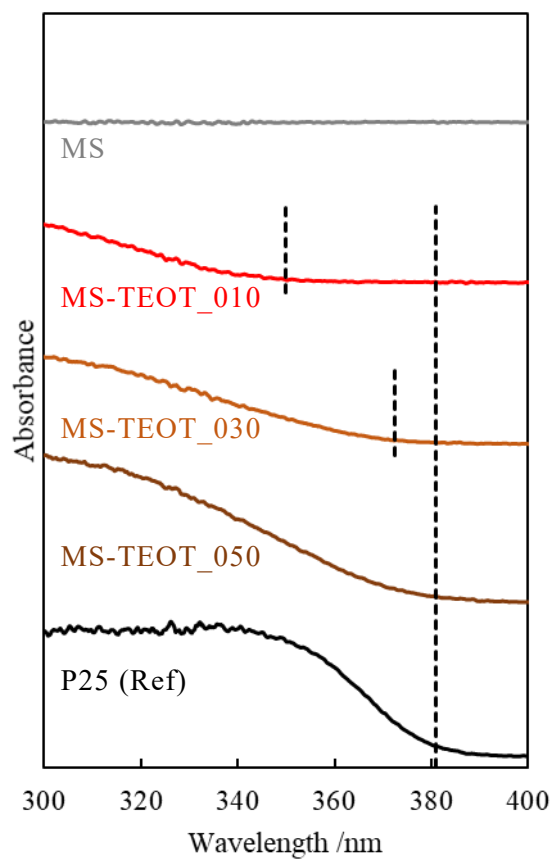


Fig. 2.6 MS、MS-TEOT および P25 の拡散反射 UV-VIS スペクトル

Table 2.11 MS および MS-TEOT の吸収端

サンプル名	吸収端 /nm
MS	-
MS-TEOT_010	350
MS-TEOT_030	373
MS-TEOT_050	381
P25 (Ref)	381

MS、MS-TEOT、MS-TiOCl₂ および MS-P25 の N₂ 吸着等温線、BJH 細孔径分布を Fig. 2.7、2.8 に、得られた細孔情報と酸性度を Table 2.12 にそれぞれ示す。すべての試料で吸着等温線は IV(b)型を示し、メソ孔を有する試料であることが確認された。Ti/Si = 0.1 では吸着等温線、比表面積に大きな差は見られなかったが、いずれの Ti 源を用いて合成した試料においても Ti 量の増加に伴い、比表面積が減少した。特に MS-TEOT では比表面積の低下が大きく、Ti 量の増加に伴い細孔径ピークも減少し MS 構造が維持されなかったことがわかった。TEOT の加水分解を制御するために導入した AcAc によって界面活性剤がミセルを上手く形成できなくなったためと考えられる。MS-TiOCl₂ でもわずかに細孔の崩壊が見られたことからゲル化過程において TiOCl₂ 水溶液がミセルの形成を阻害あるいは形成されたミセルを破壊したと考えられる。MS-P25 においても Ti/Si の増加に伴い比表面積が減少したが、細孔径ピークは変化せず MS 構造が維持された試料が作製できたと考えられる。P25 の導入に伴う細孔径の増加は、仮焼中の MS 骨格形成において P25 の存在によって細孔の収縮が抑制されたためと考えられる。

酸性度は低 Ti/Si のとき高い傾向があったが、MSと比較して向上した試料は MS-TEOT_010 のみであった。参照として P25 の酸性度測定を試みたが、指示薬添加時に試料表面が呈色しなかった。P25 は pK_a = 3.4 以下の酸性点を有さないと考えられる。Ti の導入に伴い酸性度が低くなる理由は、SiO₂ よりもモル質量の高い TiO₂ が pK_a = 3.4 以下の酸性点を有さないためと考えられる。MS-TEOT_050 では指示薬による触媒表面の色の呈色は見られたが、滴定による色の変化が見られなかった。細孔が小さいため滴定剤と吸着指示薬の置換が上手くいかなかったことが考えられる。酸性度が単純に高い可能性も考えられるが、滴定剤を多量に添加しても色の変化が見られなかったため、本研究では酸性度の値を得ることはできなかった。

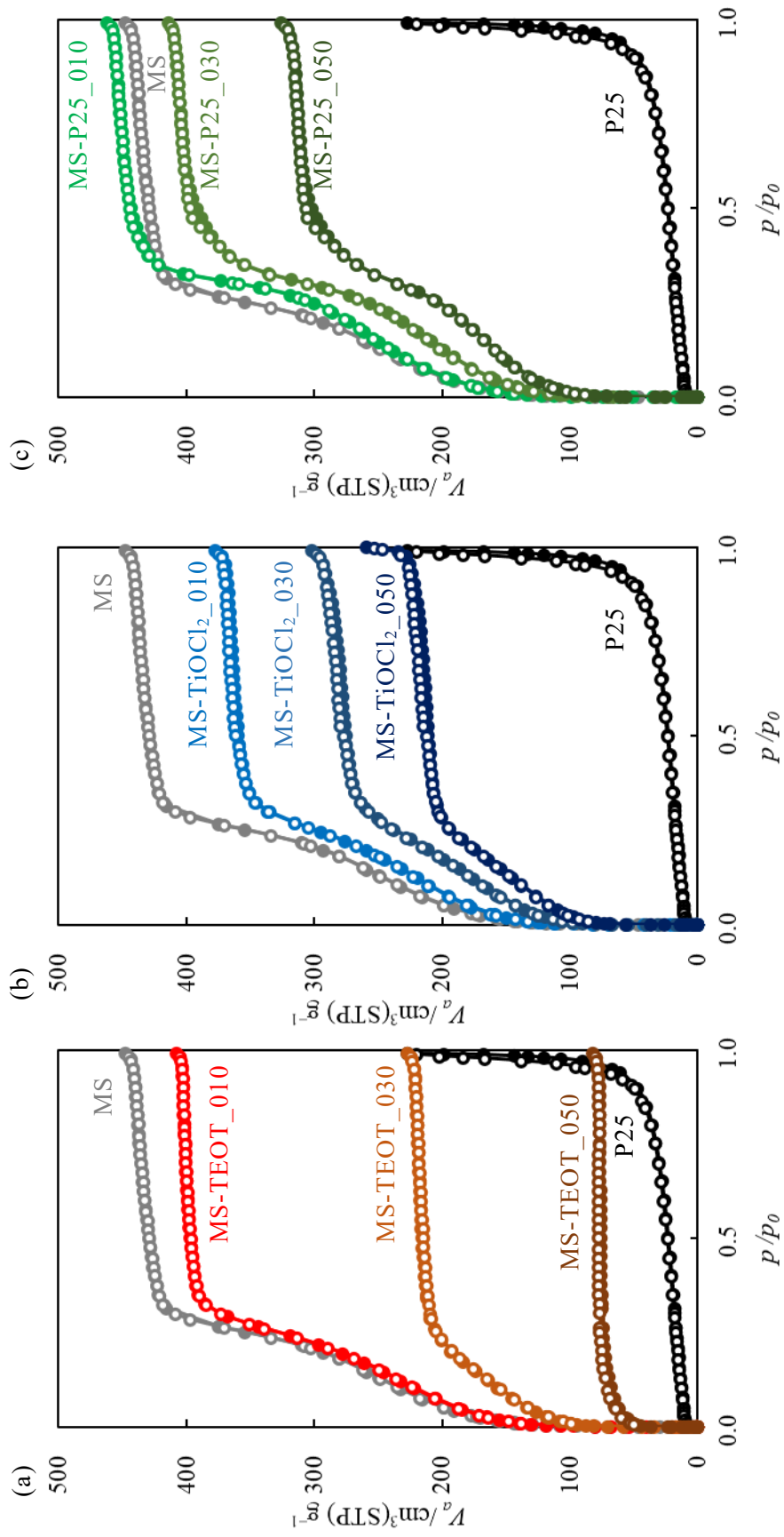


Fig. 2.7 MS、MST および P25 の N₂ 吸着等温線 ((a)MS-TEOT, (b)MS-TiOCl₂, (c)MS-P25)

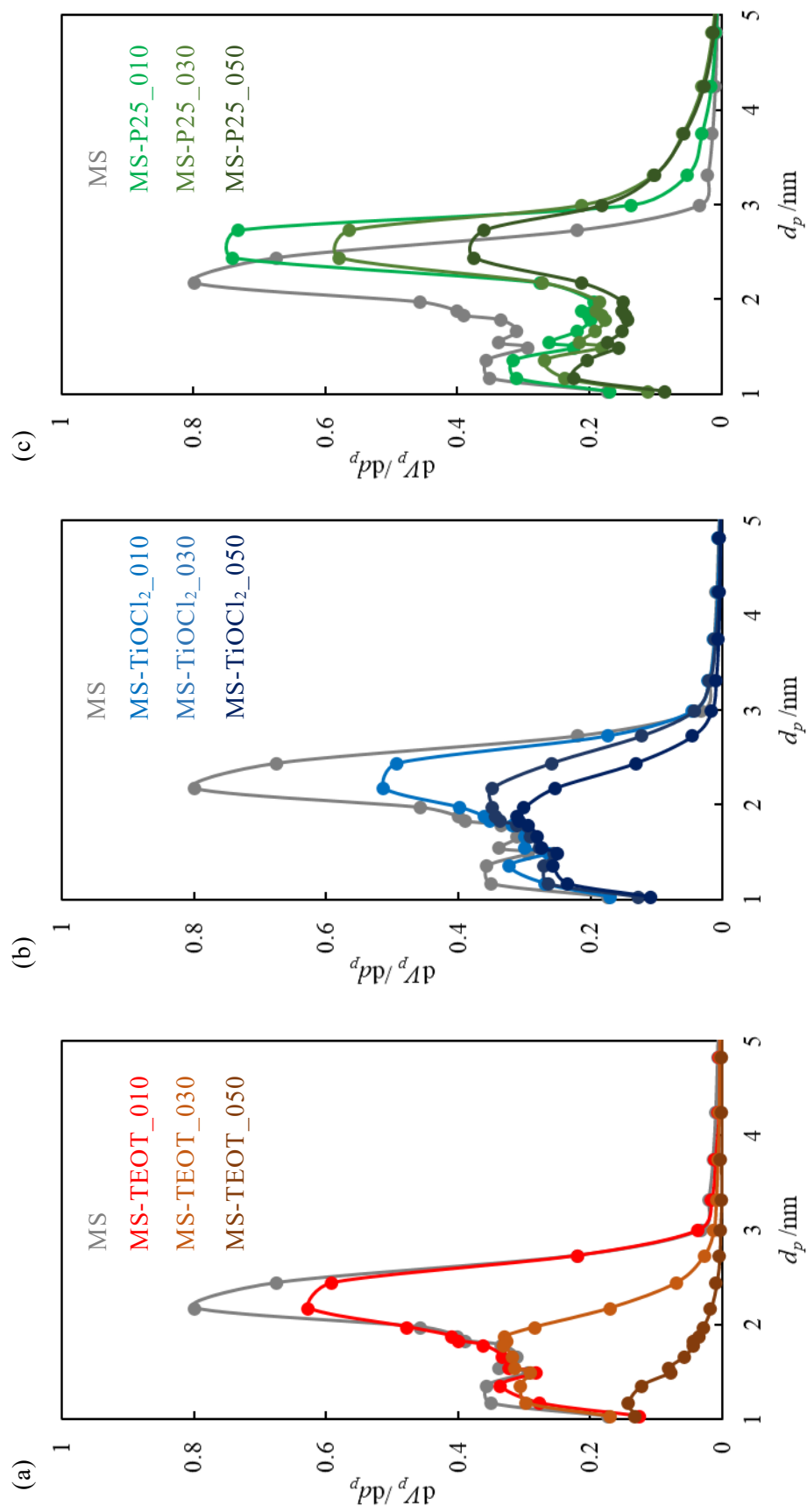


Fig. 2.8 MS および MST の BJH 細孔分布 ((a)MS-TEOT, (b)MS-TiOCl₂, (c)MS-P25)

Table 2.12 MST の細孔情報および酸性度

サンプル名	BET 比表面積 /m ² g ⁻¹	細孔径ピーク /nm	酸性度 /mmol g ⁻¹
MS	1050	2.18	2.29
MS-TEOT_010	980	2.18	2.98
MS-TEOT_030	740	1.78	2.27
MS-TEOT_050	250	1.16	-
MS-TiOCl ₂ _010	950	2.18	2.24
MS-TiOCl ₂ _030	820	2.18	1.36
MS-TiOCl ₂ _050	710	1.88	1.11
MS-P25_010	1010	2.44	2.01
MS-P25_030	860	2.44	1.59
MS-P25_050	670	2.44	1.04

本項では、3 種類の Ti 源を用いて MST を合成し、それぞれの特徴について次のように整理した。

・ MS-TEOT

TiO₂ の析出がなく、シリカネットワーク中の Ti が存在し高い酸性度を有する試料

・ MS-TiOCl₂

シリカマトリックスに微粒な TiO₂ が高分散した試料

・ MS-P25

シリカマトリックスに高結晶な TiO₂ (P25) が分散し、一部凝集した状態の P25 を有する試料

Ti/Si = 0.1 の MST は細孔構造に大きな違いはなく、MST の構造と CH₃CHO の吸着・光分解特性の関係を調査するために有用な試料を作製することができた。また、MS-P25 は Ti/Si を変えても MS の構造が維持されたことがわかった。速度解析において、MS-P25 を用いて Ti/Si の影響を調査する。

2.4 メソポーラスシリカーチタニアの吸着・光触媒特性評価

前項で合成した MS および MST の吸着能を評価した。MST に対して暗所下で CH_3CHO （初期濃度：400 ppm）を導入したときの CH_3CHO 濃度変化を Fig. 2.9 に示す。参照として、合成した MS に対しても同様に評価した。全ての試料で評価開始と同時に CH_3CHO 濃度が減少し、吸着平衡によって濃度変化は 30 分で飽和した。MS-TEOT では $\text{Ti/Si} = 0.1$ のみ MS よりも平衡吸着量が増加したが、Ti 量の増加に伴い平衡吸着量は減少した。MS- TiOCl_2 では MS と同等あるいは MS よりも高い平衡吸着量を示した。MS-P25 では MS よりもわずかに高い平衡吸着量を示した。 CH_3CHO 吸着量は $\text{MS-TEOT} > \text{MS-TiOCl}_2 > \text{MS-P25}$ の順に高かった。MS-TEOT では比表面積に依存する傾向が見られたが、MS- TiOCl_2 及び MS-P25 では酸性度および比表面積に依存する傾向は見られなかった。これは CH_3CHO 初期濃度に対して比表面積が大きすぎるためと考えられる。本研究では酸点の形成による吸着能の向上を狙ったが、気相の CH_3CHO 吸着において顕著な差は見られなかった。

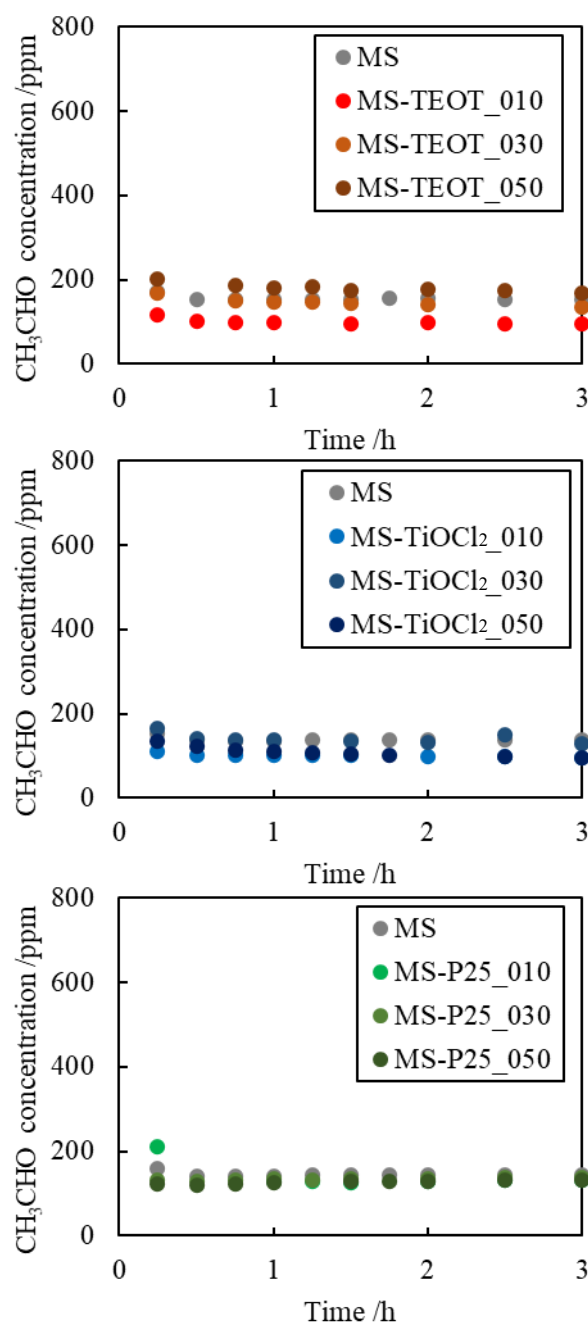


Fig. 2.9 MS および MST に対する暗所静置下における CH_3CHO 濃度変化

次に MST に対して紫外光 (UV) 照射下で同様の評価を行ったときの CH_3CHO と CO_2 濃度変化を Fig. 2.10 に示す。 CH_3CHO 初期濃度は 400 ppm とし、参照として市販の TiO_2 粉末である P25 に対しても同様に評価した。P25 では反応初期に CH_3CHO は大きく減少し、1 h で完全に除去された。 CH_3CHO が除去されると同時に CO_2 も生成した。MS-TEOT 系では反応初期に CH_3CHO は大きく減少したが、すぐに緩やかになり全ての Ti/Si で 3 h 後も CH_3CHO が気相中に残った。 CO_2 の生成はほとんど観察されなかった。これは TiO_2 の析出がないあるいは析出した TiO_2 が低結晶性のためである。一方で MS- TiOCl_2 および MS-P25 では反応初期に CH_3CHO 濃度の減少と CO_2 濃度の増加が確認された。これらの結果はシリカネットワーク中の Ti は CH_3CHO を分解できず、 CH_3CHO の光分解のためには結晶性の TiO_2 が必要であることを示す。 CO_2 の生成量は全ての試料の中で P25 が最も多かったが、いくつかの MST の CH_3CHO の除去速度は P25 よりも高かった。これらの結果は MST の光触媒活性を P25 と比較して定性的に評価できるが、光分解において吸着がどのように影響するかを説明することはできないことを示す。したがって、次項で吸着光分解活性を定量的に評価するために速度論的アプローチを適用した。

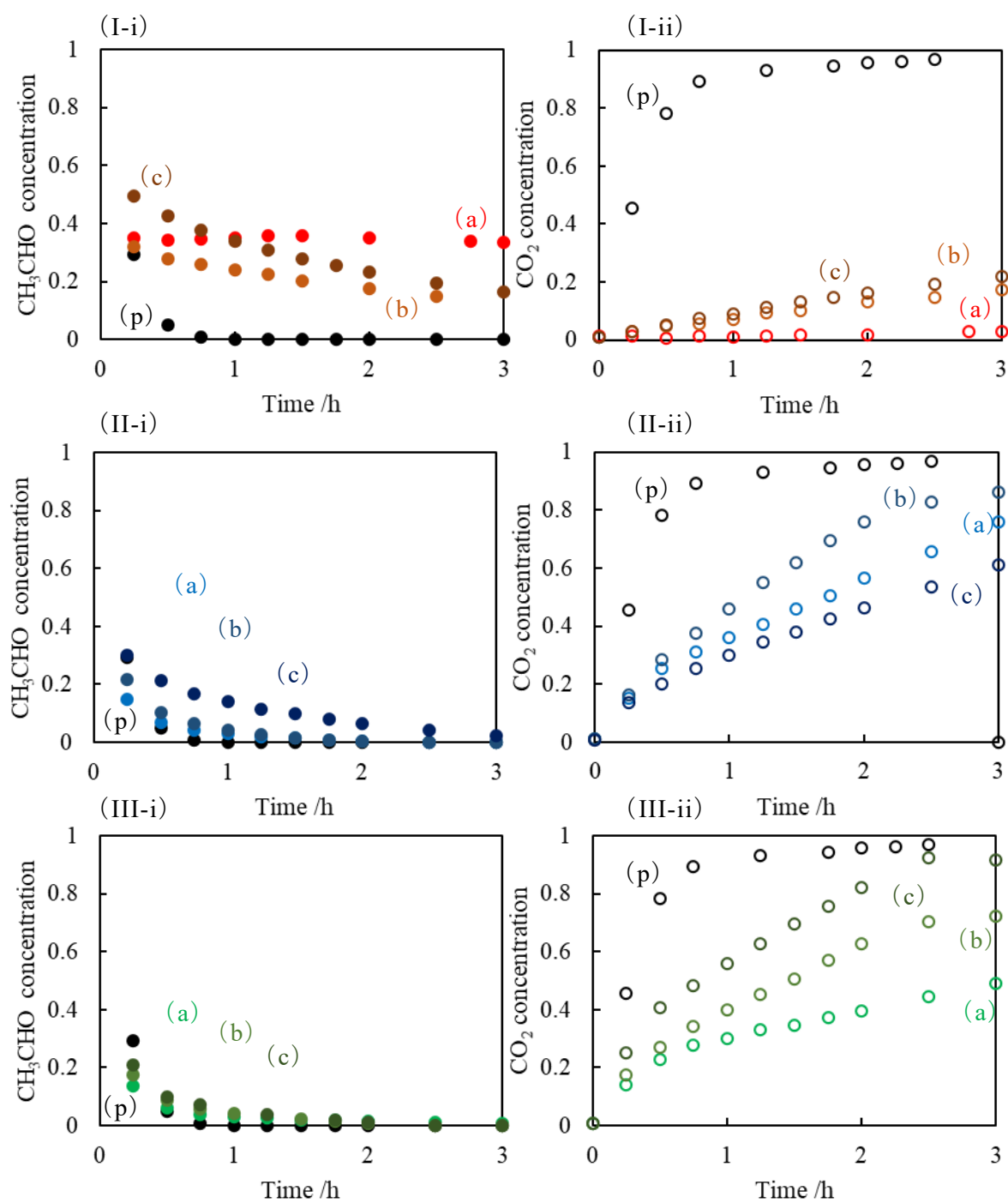


Fig. 2.10 MST および P25 に対する UV 照射下における (i) CH_3CHO と (ii) CO_2 濃度変化 ((I) MS-TEOT、(II) MS- TiOCl_2 、(III) MS-P25、Ti/Si = (a) 0.1、(b) 0.3、(c) 0.5、(p) P25)

2.5 メソポーラスシリカーチタニアの吸着・光分解速度解析

MST の吸着・光分解活性を擬一次速度式および 3 ステップ速度式によって解析した。MST の揮発性有機化合物に対する吸着・光分解特性は、一般的に市販の TiO_2 との比較による定性的な評価あるいは擬一次速度式によって解析されている[2.4-2.15]。しかしながら、触媒間の活性比較のみの考察に留まっており、吸着の寄与については議論されていない。本項では擬一次速度式および 3 ステップ速度式によって MST の吸着・光分解活性を解析し、光分解に対する吸着の影響を議論するとともに、それらの値の定量化を試みた。

2.5.1 擬一次速度解析

不均一触媒反応において擬一次速度式は Langmuir-Hinshelwood 式から導かれる[2.16]。Langmuir-Hinshelwood 式を Eq. 2.3 に示す。

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kC}{1+KC} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

C : 気相中の CH_3CHO 濃度あるいは CO_2 濃度、 t : 時間、 k : CH_3CHO 分解速度定数あるいは CO_2 生成速度定数、 K : 吸着平衡定数

Langmuir-Hinshelwood 式は不均一系の反応における代表的な速度式であり、固体触媒上の触媒反応ははじめに対象物が触媒表面上に吸着する過程で始まることから導出された式である。対象物が低濃度領域では $1 \gg KC$ で近似され、触媒反応が対象物の濃度のみに比例する擬一次速度式が導出される (Eq. 2.4)。

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Langmuir-Hinshelwood 式における吸着の項 (K 成分) が消え、あたかも吸着過程を経っていないかのように触媒反応が進むことを示す。

MS-TEOT、MS- TiOCl_2 および MS-P25 の UV 照射時の CH_3CHO 濃度変化及び CO_2 濃度変化と擬一次速度式によるフィッティング曲線を Fig. 2.11 に、算出された速度定数を Table 2.13 に示す。参照とした P25 では解析曲線は実験値と概ね一致したが、MST では一致しなかった。また、計算された CH_3CHO 減少速度と CO_2 生成速度定数は一桁程度異なる値が得られた。これは擬一次速度式が近似によって吸着を考慮しない式となったためと考えられる。MST では吸着点と光分解活性点は明確に区別されるため、吸着現象が無視できず擬一次速度式では解析が上手くいかず、吸着したまま表面に留まっている CH_3CHO が存在すると考えられる。擬一次速度解析によって吸着の寄与があることはわかったが、吸着による減少と光分解による減少を区別することはできておらず、吸着の影響を考慮した解析が必要であることが確認された。

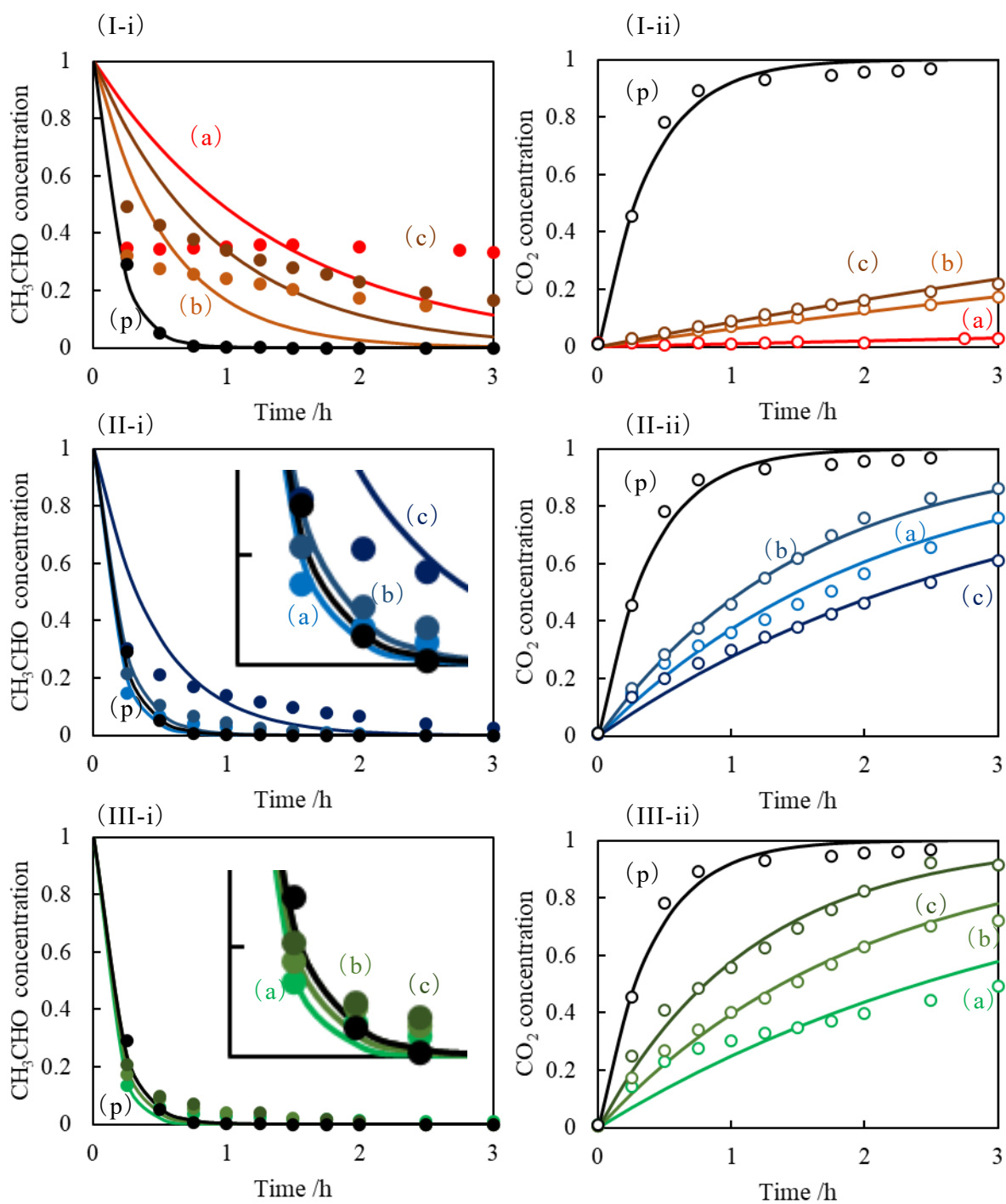


Fig. 2.11 MST および P25 に対する UV 照射下における (i) CH_3CHO と (ii) CO_2 濃度の実験値と擬一次速度解析計算濃度変化 ((I) MS-TEOT、(II) MS-TiOCl₂、(III) MS-P25、Ti/Si = (a) 0.1、(b) 0.3、(c) 0.5、(p) P25)

Table 2.13 擬一次速度式により求めた速度定数

	P25	MS-TEOT, Ti/Si =			MS-TiOCl ₂ , Ti/Si =			MS-P25, Ti/Si =		
		0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
CH ₃ CHO 減少速度定数 $\times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	16	2.0	5.0	3.0	18	14	6.0	21	18	16
CO ₂ 生成速度定数 $\times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	7	0.03	0.18	0.25	1.3	1.8	0.9	0.8	1.4	2.4

2.5.2 3 ステップ速度解析

擬一次速度式による解析では MST の吸着・光触媒特性は上手く説明できないことが確認された。そこで本項では吸着したまま留まる CH_3CHO や吸着を律速として光分解する過程を導入して速度式を導出し、解析を試みた。速度式の導出は草壁らによる報告[2.1]を参考にした。3 ステップ速度式の気相 CH_3CHO 除去モデルを Fig. 2.12 に、3 ステップ速度式を Eq. 2.5-2.7 にそれぞれ示す。本研究では、照射した UV の強度は一定であるため、活性酸素種の生成は時間に依存しないと仮定し、活性酸素種の影響は光分解の速度定数に含まれるとした。また、ガスクロマトグラフィーの結果から気相中の有機物は CH_3CHO と CO_2 のみと仮定し、吸着している有機物のモニターはできなかったため、吸着有機物は全て CH_3CHO であると仮定した。吸着・光触媒試験中の CH_3CHO は以下の3つのプロセスによって除去されると仮定した。

A 直接光分解

触媒の空いた表面に対して有機物が近づき、速やかに分解する過程（擬一次反応）

B 吸着-脱着

触媒の空いた表面に対して有機物が近づく挙動および吸着した有機物が離れていく過程

C 吸着光分解

吸着した有機物が分解点へ移動あるいは光触媒上で生成した活性種が吸着した有機物へ移動して起こる、ゆっくりとした光分解過程

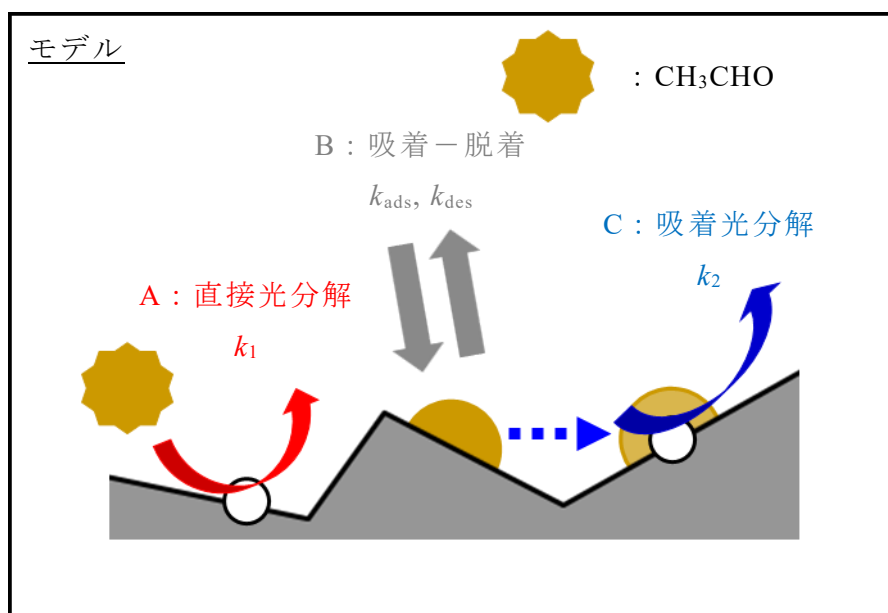


Fig. 2.12 MST 表面における気相 CH_3CHO 除去モデル

このモデルから気相中の CH_3CHO の挙動を Eq. 2.5 で表現した。気相中の CH_3CHO は直接光分解と吸着によって減少し、脱着によって増加すると考えられる。また、触媒表面の CH_3CHO の占有率変化を Eq. 2.6 で表現した。触媒表面の CH_3CHO の占有率は吸着によって増加し、脱着と吸着光分解によって減少すると考えられる。直接光分解と吸着は気相中の CH_3CHO の濃度に加えて触媒表面の空いたサイトに依存する。脱着と吸着光分解は触媒表面に吸着した CH_3CHO に依存する。Eq. 2.5 および Eq. 2.6 の連立微分方程式は Excel のマクロによって Runge-Kutta 法により計算し、時間に対する気相中の CH_3CHO 濃度と触媒表面の吸着量の変化を算出した。さらに、生成した CO_2 を Eq. 2.7 で表現した。ガスクロマトグラフによって CH_3CHO と CO_2 以外のピークは検出されなかったため、導入した CH_3CHO は CH_3CHO のままあるいは、完全に分解し CO_2 になったと仮定した。 CH_3CHO 濃度変化および CO_2 濃度変化の両方に対して上手くフィッティングするように解析を行い、各速度定数を算出した。得られた速度定数は Eq. 2.8-2.11 によって規格化した値を用いた。

$$-\frac{dC}{dt} = N_{\text{sat}}[k_1 C(1 - \theta) + k_{\text{ads}} C(1 - \theta) - k_{\text{des}} \theta] \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{C_{\text{cat}}}[k_{\text{ads}} C(1 - \theta) - k_{\text{des}} \theta - k_2 \theta] \quad \text{Eq. 2.6}$$

$$C_{\text{CO}_2} = 2(C_0 - C - C_{\text{cat}} N_{\text{sat}} \theta) \quad \text{Eq. 2.7}$$

$$k'_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} N_{\text{sat}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$k'_{\text{des}} = k_{\text{des}} C_{\text{cat}}^{-1} \quad \text{Eq. 2.9}$$

$$k'_1 = k_1 N_{\text{sat}} \quad \text{Eq. 2.10}$$

$$k'_2 = k_2 C_{\text{cat}}^{-1} \quad \text{Eq. 2.11}$$

C (mol g^{-1}) : 気相中の CH_3CHO の濃度

θ (-) : 占有率

C_{CO_2} (mol g^{-1}) : CO_2 濃度

C_{cat} (g L^{-1}) : 触媒量

N_{sat} (mol g^{-1}) : CH_3CHO 飽和吸着量 (Langmuir 法により算出)

k_{ads} ($\text{g mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 k'_{ads} (s^{-1}) : 吸着速度定数

k_{des} ($\text{g L}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 k'_{des} (s^{-1}) : 脱着速度定数

k_1 ($\text{g mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 k'_1 (s^{-1}) : 直接光分解速度定数

k_2 ($\text{g L}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 k'_2 (s^{-1}) : 吸着光分解速度定数

(1) 3 ステップ速度解析の妥当性評価

MS-P25_010 を用いて解析結果について説明する。MS-P25_010 の光触媒能評価における CH_3CHO 濃度の実験値とフィッティング曲線、 CO_2 濃度の実験値とフィッティング曲線を Fig. 2.13 に示す。得られた解析曲線は CH_3CHO および CO_2 濃度ともに実験値とよく一致した。このことから、MS-P25_010 の吸着・光分解が提案したモデルによって進むことが示された。

通常ガスクロマトグラフ分析からの実験値は気相中の CH_3CHO 濃度および CO_2 濃度しか得ることはできないが、これらの濃度変化の他に触媒表面の吸着量、直接光分解によって生成した CO_2 濃度、吸着光分解によって生成した CO_2 濃度のシミュレーション曲線を得ることができた。MS-P25_010 のシミュレーション曲線を Fig. 2.14 に示す。反応の初期に気相中の CH_3CHO は大きく減少し、それに伴い吸着量および直接光分解によって生成した CO_2 が増加した。反応が進むと吸着量は徐々に減少し、直接光分解によって生成した CO_2 は飽和した。吸着光分解によって生成した CO_2 は反応の初期は微量だが、反応が進むにつれて徐々に増加し、3 h 後も増加し続けた。これらの結果から気相中の CH_3CHO は反応の初期に吸着と直接光分解によって除去され、その後徐々に吸着した CH_3CHO が光分解されることが明らかになった。

全ての試料に対して速度解析を行ったところ良好なフィッティング結果を得ることができた。これらの結果から吸着を考慮した 3 ステップ速度式によって光分解に対する吸着の寄与を議論できると考えられる。

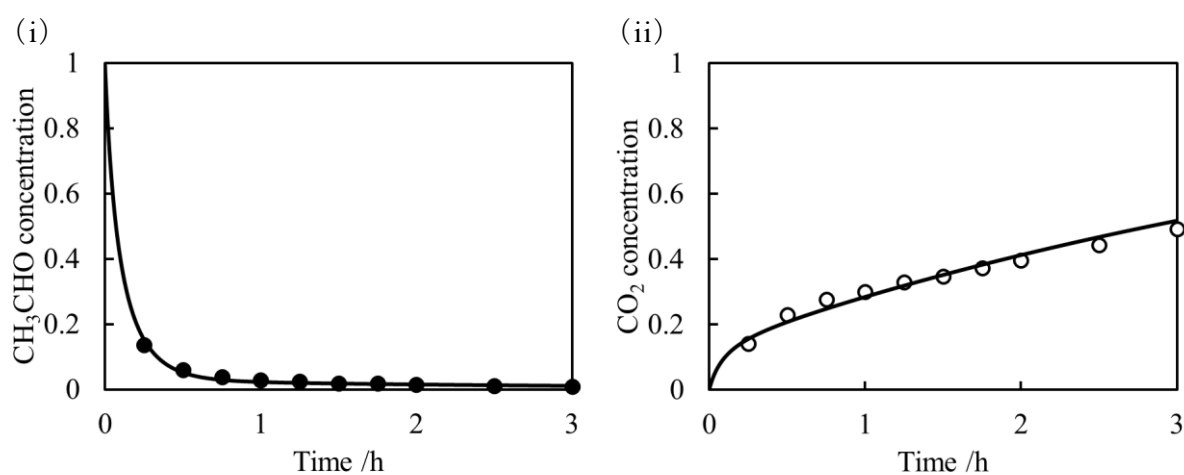


Fig. 2.13 MS-P25_010 に対するフィッティング結果 ((i) CH_3CHO 、(ii) CO_2 、プロット：実験値、曲線：解析値)

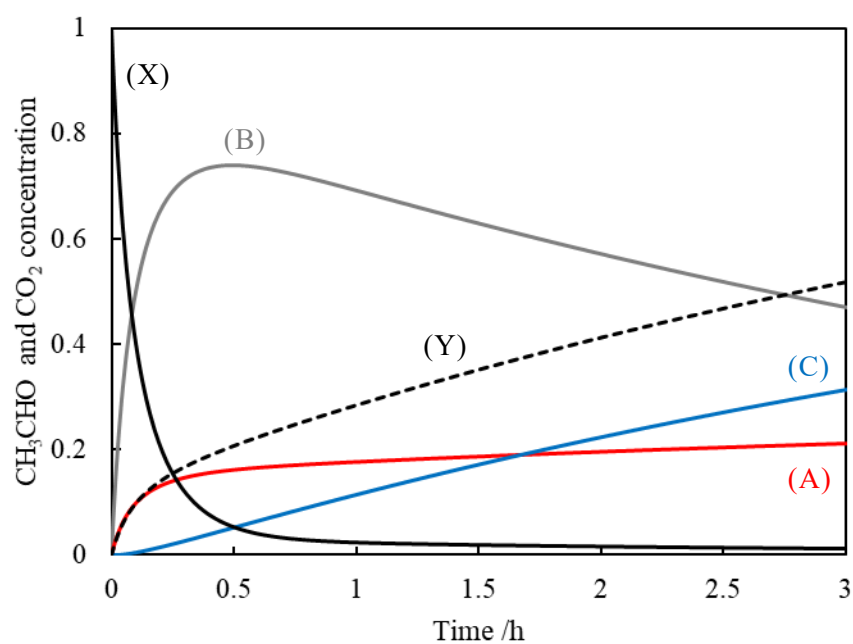


Fig. 2.14 MS-P25_010 のシミュレーション曲線 ((X) 気相中の CH_3CHO 濃度、(Y) 気相中の CO_2 濃度、(A) 直接光分解によって生成した CO_2 濃度、(C) 吸着光分解によって生成した CO_2 濃度、(B) CH_3CHO 吸着量)

(2) メソポーラスシリカーチタニア構造の影響

光触媒活性における MST 構造の影響を $\text{Ti/Si} = 0.1$ の試料を用いて調査した (Fig. 2.15)。シミュレーションによって得られた速度定数を Table 2.14 に示す。いずれの試料の反応初期の吸着量が大きく、気相の CH_3CHO は主に吸着によって除去されていることがわかった。MS-TEOT_010 では吸着のみによって CH_3CHO の減少が引き起こされ、光分解能を示さなかったため光分解定数である k'_1 と k'_2 はともに 0 であった。これはシリカマトリックスに TiO_2 の析出がなかったためである。MS- TiOCl_2 _010 と MS-P25_010 では吸着した CH_3CHO 量はほとんど同じだが、生成した CO_2 の挙動が大きく異なることがわかった。MS- TiOCl_2 _010 の吸着光分解 (k'_2) は MS-P25_010 よりも高かったが、直接光分解 (k'_1) は MS-P25_010 よりも低かった。TEM 像より、MS- TiOCl_2 はシリカマトリックスに微粒な TiO_2 が高分散し、MS-P25 はシリカマトリックスに凝集した高結晶な P25 が分散した構造を持つことが示唆された。このことからシリカマトリックスの大きな TiO_2 が直接光分解 (k'_1) に寄与し、MS- TiOCl_2 _010 のようなシリカマトリックスに高度に分散した TiO_2 ナノ粒子が吸着光分解 (k'_2) を促進したと考えられる。

Table 2.14 $\text{Ti/Si} = 0.1$ の MST のシミュレーションから計算された速度定数

	MS-TEOT_010	MS- TiOCl_2 _010	MS-P25_010
$k'_{\text{ads}} \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	41 (40.88)	27 (27.30)	28 (27.68)
$k'_{\text{des}} \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	15 (14.80)	0.4 (0.40)	0.5 (0.52)
$k'_1 \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	0	3.6 (3.64)	5.0 (5.03)
$k'_2 \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	0	1.0 (1.04)	0.5 (0.48)

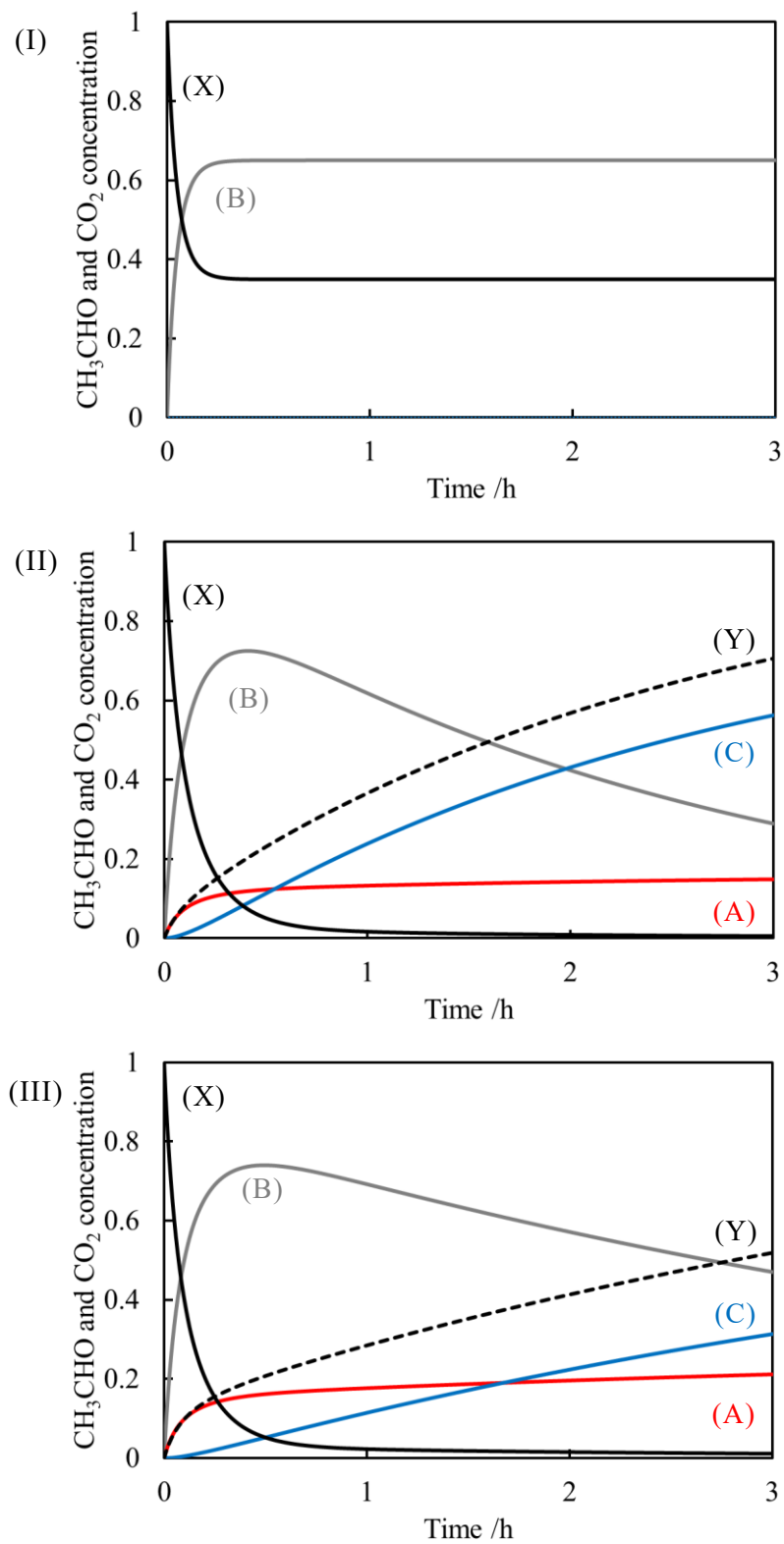


Fig. 2.15 光触媒活性における MST 構造の影響 ((I) MS-TEOT、(II) MS-TiOCl₂、(III) MS-P25、(X) 気相中の CH₃CHO 濃度、(Y) 気相中の CO₂ 濃度、(A) 直接光分解によって生成した CO₂ 濃度、(C) 吸着光分解によって生成した CO₂ 濃度、(B) CH₃CHO 吸着量)

(3) Ti/Si の影響

MS-P25 系の試料を用いて光触媒活性における Ti/Si の影響を定量的に評価した。シミュレーション結果および得られた速度定数を Fig. 2.16、Table 2.15 にそれぞれ示す。Ti/Si が 0.1~0.3 に増加したとき、CH₃CHO 吸着量と直接光分解により生成した CO₂ の変化はほとんどなかったが、吸着光分解により生成した CO₂ が増加した。Ti/Si = 0.3 以上では、直接光分解と吸着光分解はともに増加したが、直接光分解の影響が大きく増加した。TEM 像より Ti/Si = 0.1~0.3 まではシリカマトリックスの P25 粒子の分散が増加したことによって吸着光分解が促進されたと考えられる。一方で Ti/Si = 0.3 以上になると導入した P25 粒子が多く、凝集粒子が増加し凝集体が大きくなった。このことからシリカマトリックスの大きな TiO₂、つまり P25 凝集体が直接光分解 (k'_1) に寄与し、シリカマトリックスへの TiO₂ の分散性が吸着光分解 (k'_2) を促進することが Ti/Si の影響からも示唆された。

Table 2.15 MS-P25 系のシミュレーションから計算された速度定数

	MS-P25_010	MS-P25_030	MS-P25_050
$k'_{\text{ads}} \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	28 (27.68)	26 (26.14)	17 (17.32)
$k'_{\text{des}} \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	0.5 (0.52)	0.6 (0.60)	1.2 (1.20)
$k'_1 \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	5.0 (5.03)	4.9 (4.90)	6.3 (6.25)
$k'_2 \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	0.5 (0.48)	1.1 (1.08)	1.8 (1.80)

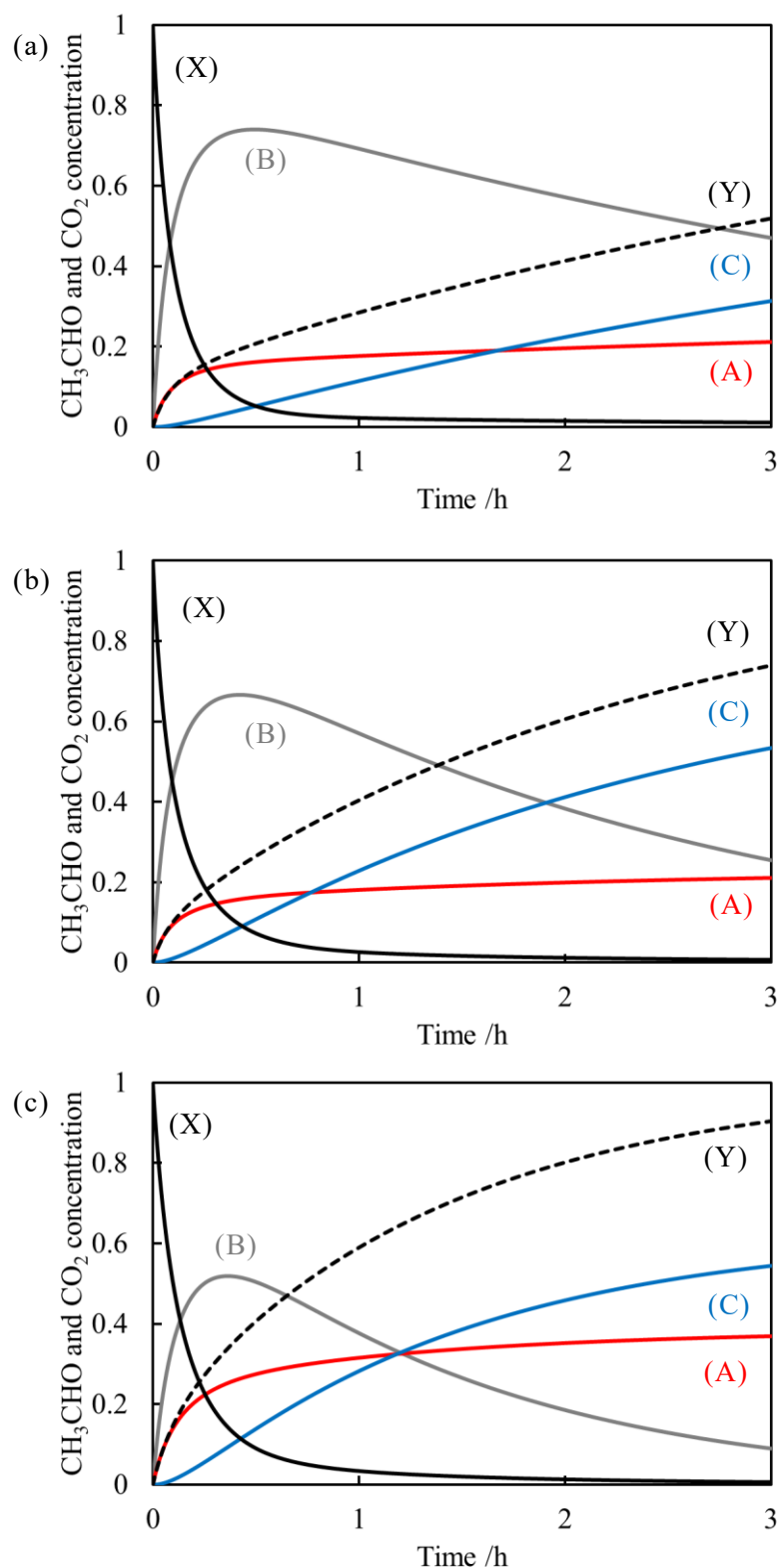


Fig. 2.16 光触媒活性における MS-P25 の Ti/Si の影響 (Ti/Si = (a) 0.1、(b) 0.3、(c) 0.5、(X) 気相中の CH_3CHO 濃度、(Y) 気相中の CO_2 濃度、(A) 直接光分解によって生成した CO_2 濃度、(C) 吸着光分解によって生成した CO_2 濃度、(B) CH_3CHO 吸着量)

2.6 本章のまとめ

本章では MST 吸着光触媒複合体の吸着光分解特性を速度解析によって定量的に評価した。Ti 源を変えて MST (Ti/Si = 0.1) を合成したところ、シリカネットワークに Ti が組み込まれ TiO_2 が析出しなかった MS-TEOT、シリカマトリックスに微粒な TiO_2 が高分散した MS- TiOCl_2 、シリカマトリックスに P25 凝集粒子が分散した MS-P25 の 3 種類の異なる Ti 導入形態を有する MST を調製することができた。また、MS-P25 では Ti/Si を変えても MS の構造が維持された MST を合成することができた。

直接光分解、吸脱着、吸着光分解に基づく 3 ステップ速度式は実験値をよく再現し、MST の吸着・光分解特性が 3 ステップモデルによって説明できることが示された。シミュレーション曲線より、吸着と直接光分解が気相 CH_3CHO の速やかな除去に影響を与え、吸着光分解が吸着した CH_3CHO を徐々に分解し、 CH_3CHO の完全分解に影響することがわかった。MST 構造と Ti/Si に対して求めた速度定数の関係を定量的に精査し、シリカマトリックスに高分散した高結晶な TiO_2 ナノ粒子が直接光分解および吸着光分解の両方に効果的な構造であることがわかった。

第 2 章 APPENDIX

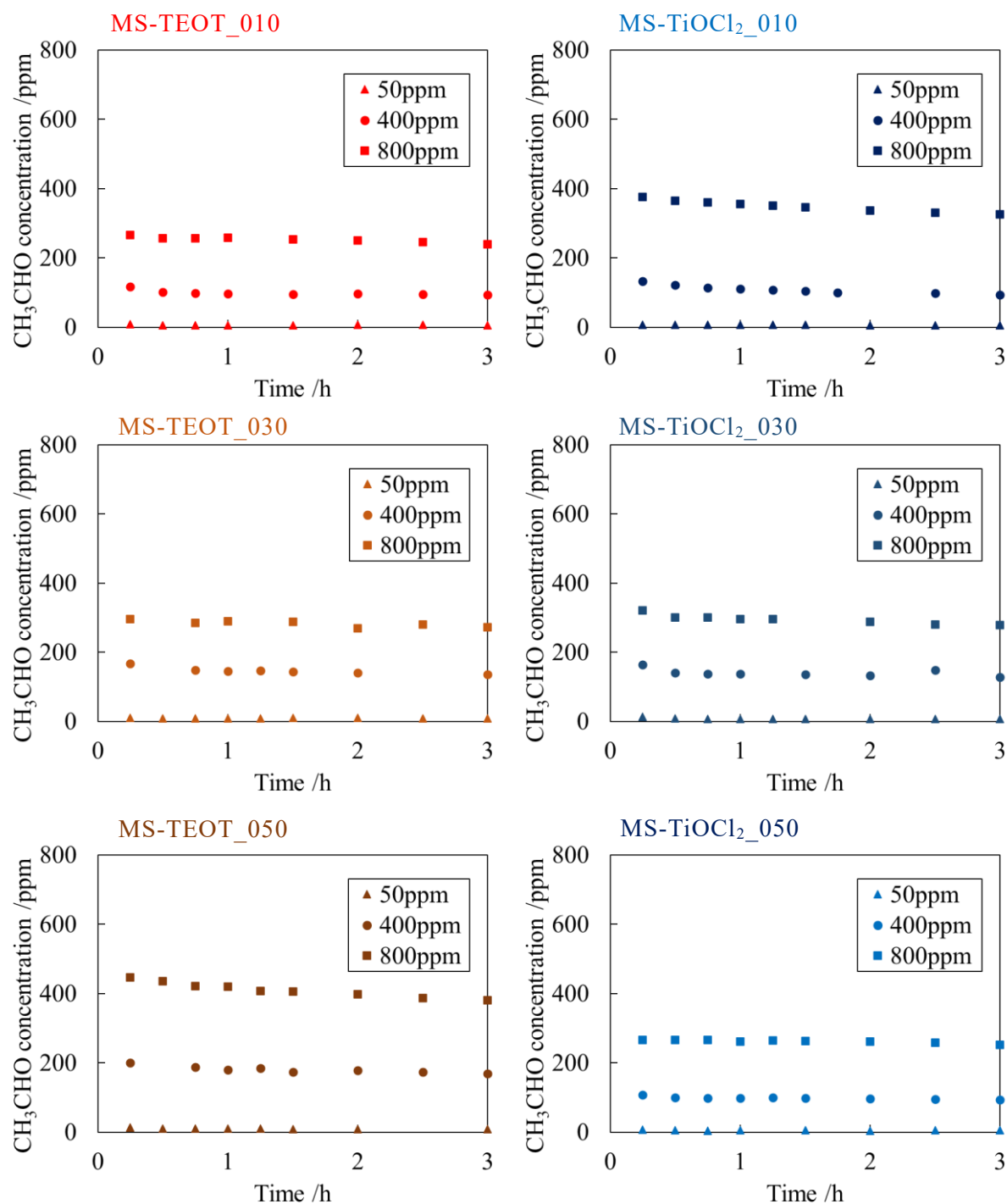


Fig. A2.1 MS-TEOT および MS-TiOCl₂ に対する暗所静置下における CH_3CHO 濃度変化 (50、400、800 ppm)

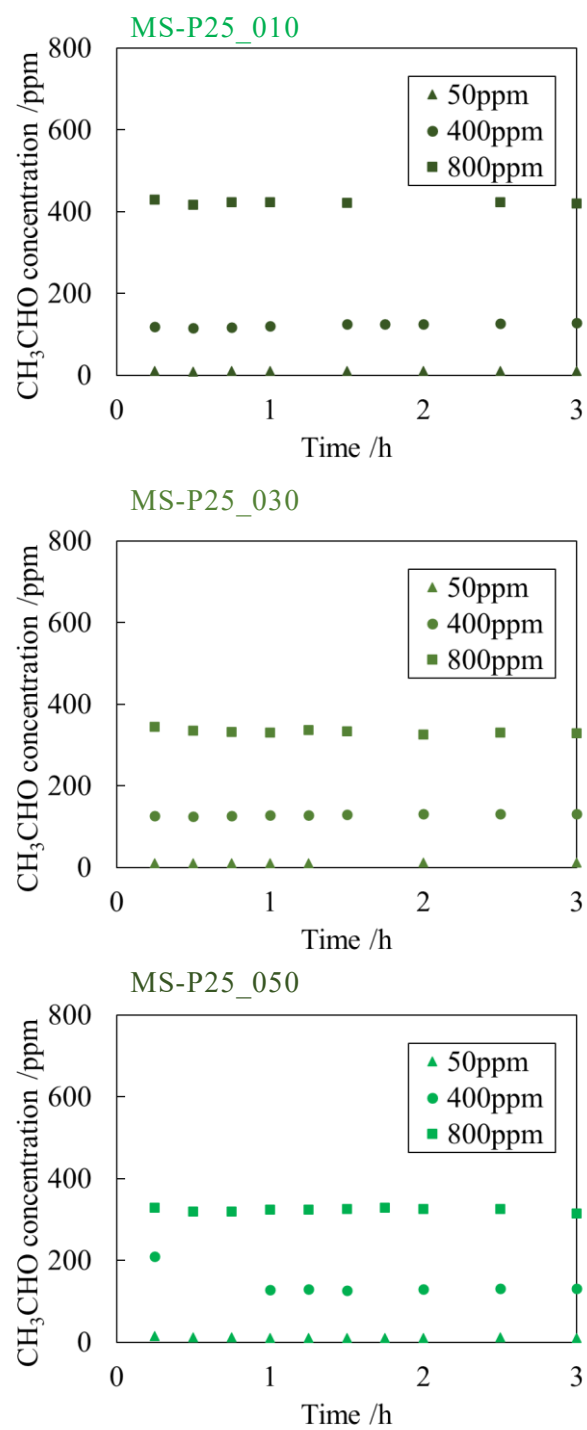


Fig. A2.2 MS-P25 に対する暗所静置下における CH_3CHO 濃度変化 (50、400、800 ppm)

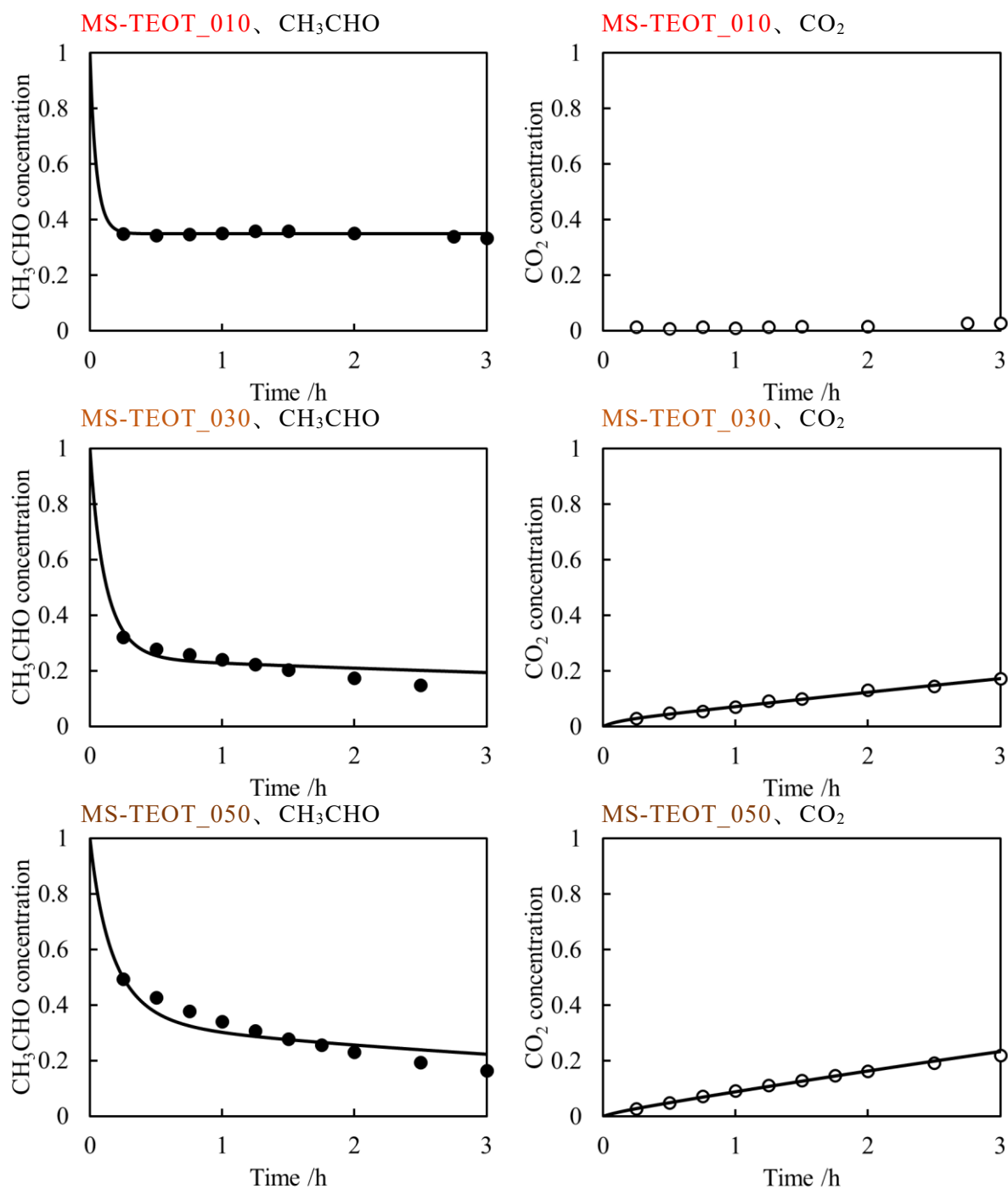


Fig. A2.3 MS-TEOT に対するフィッティング結果 (プロット : 実験値、曲線 : 解析値)

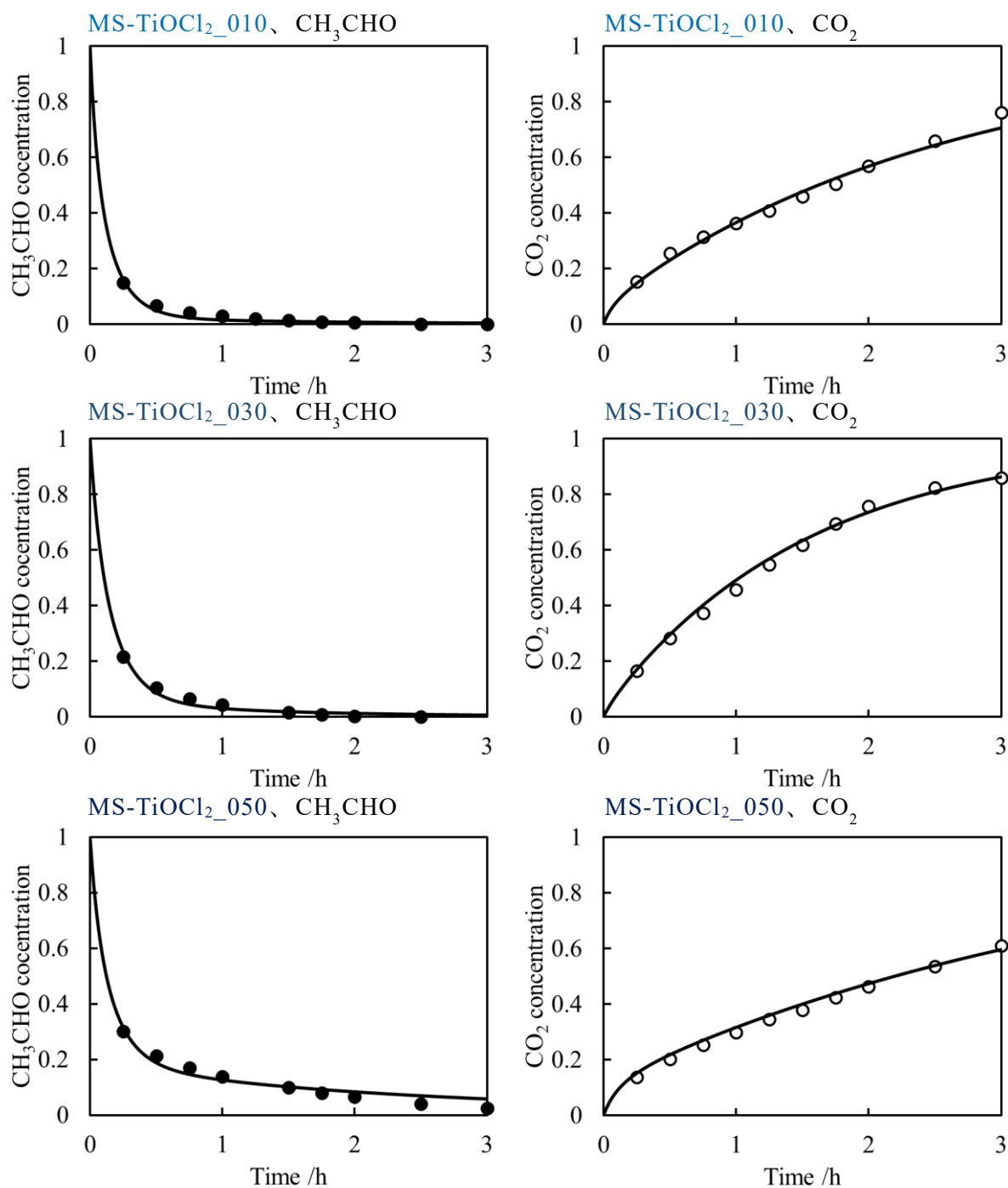


Fig. A2.4 MS-TiOCl_2 に対するフィッティング結果（プロット：実験値、曲線：解析値）

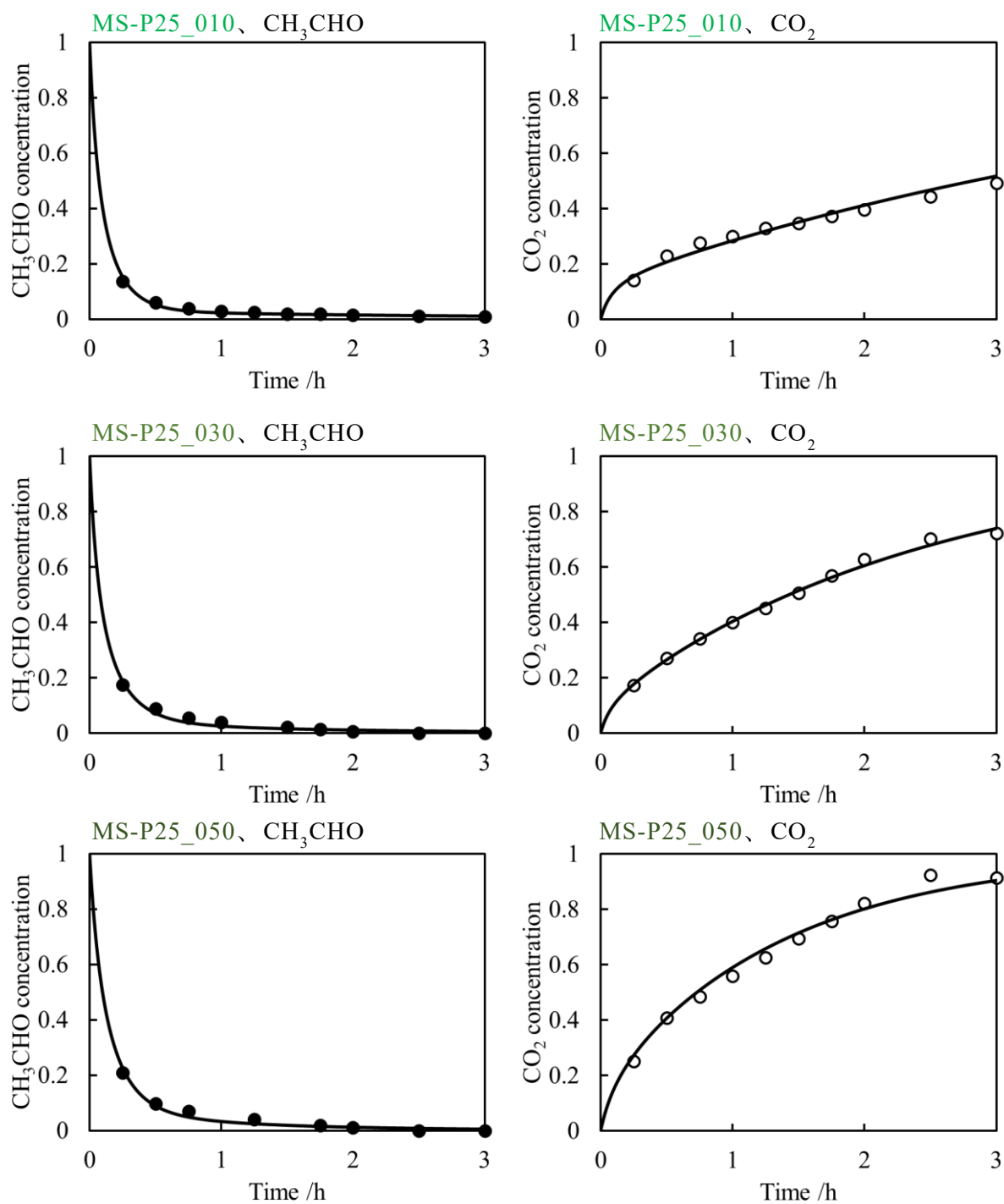


Fig. A2.5 MS-P25 に対するフィッティング結果（プロット：実験値、曲線：解析値）

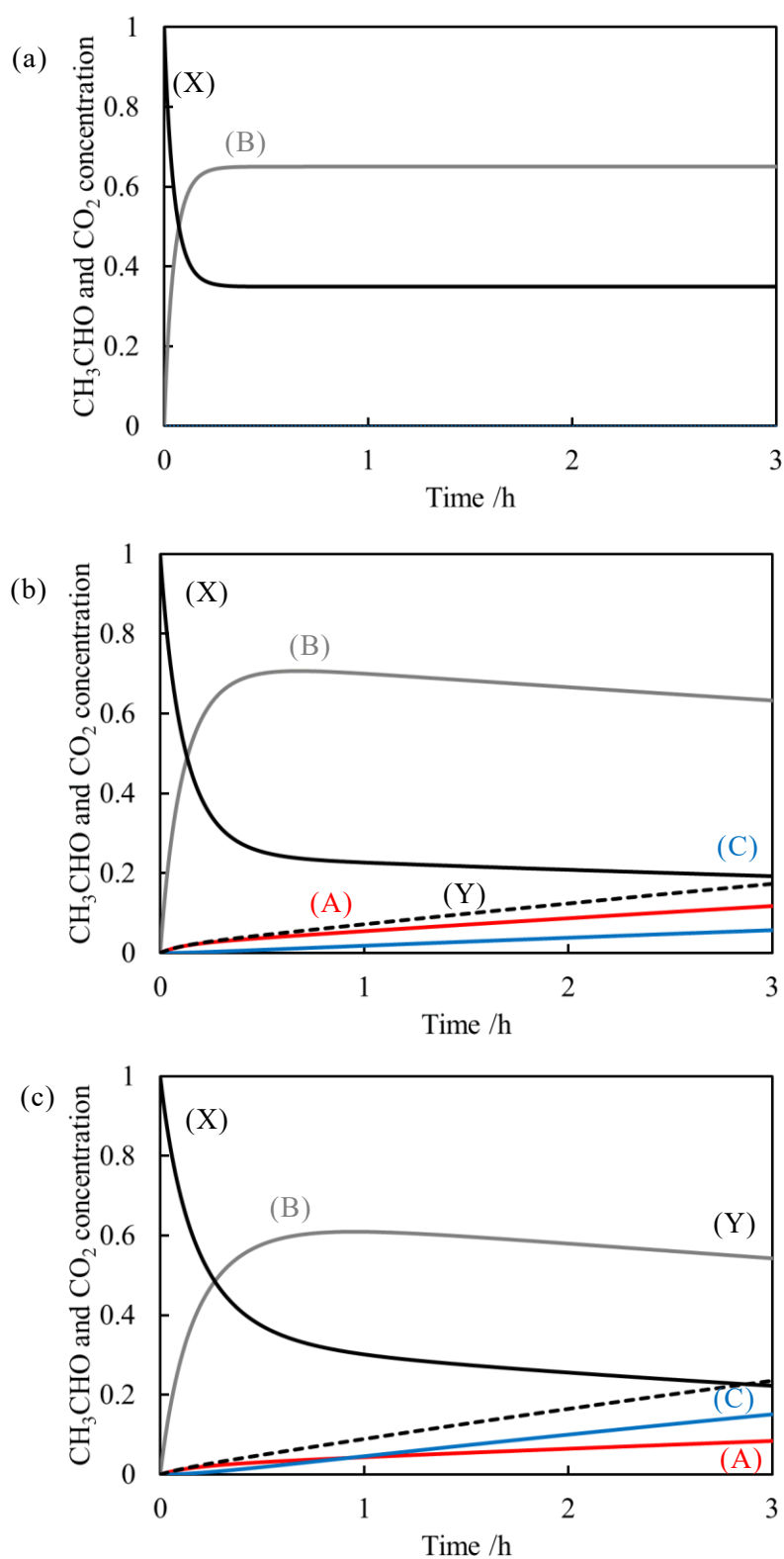


Fig. A2.6 光触媒活性における MS-TEOT の Ti/Si の影響 (Ti/Si = (a) 0.1、(b) 0.3、(c) 0.5、(X) 気相中の CH_3CHO 濃度、(Y) 気相中の CO_2 濃度、(A) 直接光分解によって生成した CO_2 濃度、(C) 吸着光分解によって生成した CO_2 濃度、(B) CH_3CHO 吸着量)

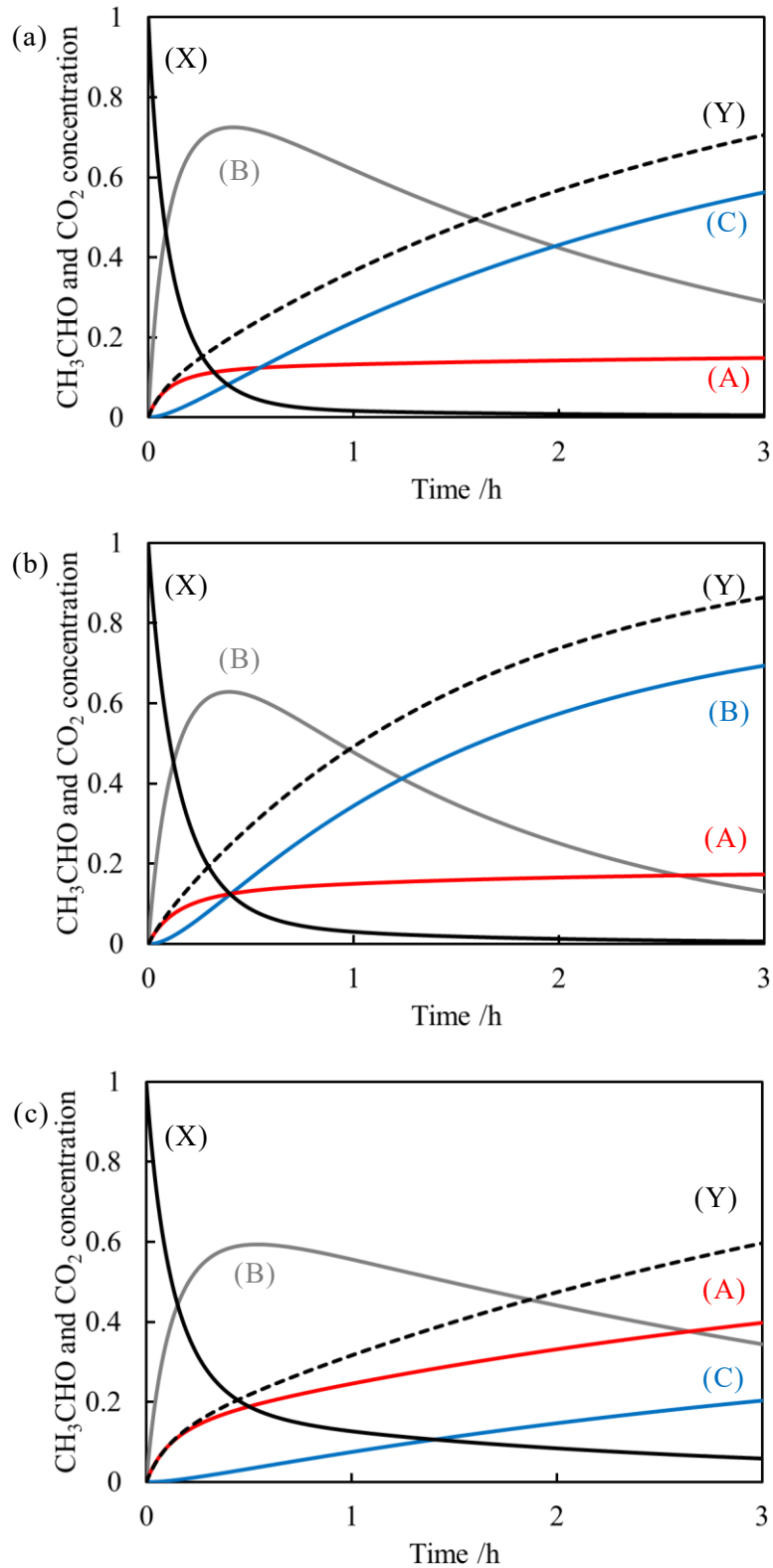


Fig. A2.7 光触媒活性における MS- TiOCl_2 の Ti/Si の影響 ($\text{Ti/Si} =$ (a) 0.1、(b) 0.3、(c) 0.5、(X) 気相中の CH_3CHO 濃度、(Y) 気相中の CO_2 濃度、(A) 直接光分解によって生成した CO_2 濃度、(C) 吸着光分解によって生成した CO_2 濃度、(B) CH_3CHO 吸着量)

Table A2.1 MST の物性値と速度定数

$C_0 : 400 \text{ ppm}$ $C_{\text{cat}} : 0.025 \text{ g/L}$	MS-TEOT, Ti/Si=			MS-TiOCl ₂ , Ti/Si=			MS-P25, Ti/Si=		
	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
比表面積($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	980	740	250	950	820	710	1010	860	670
酸性度 (mmol g^{-1})	2.98	2.27	2.76	2.24	1.36	1.11	2.01	1.59	1.04
酸性度 ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	3.04	3.07	11.0	2.36	1.66	1.56	1.99	1.85	1.55
N_{sat} ($\times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)	1.168	1.091	0.654	0.910	0.908	0.908	1.258	1.089	0.962
N'_{sat} ($\times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$)	1.192	1.474	2.616	0.958	1.107	1.279	1.246	1.266	1.436
k_{ads} (g/mol s)	3.5	1.8	1.8	3.0	2.0	1.8	2.2	2.4	1.8
k_{des} ($\times 10^{-6} \text{ g/L s}$)	37	10	6.0	1.0	2.0	6.0	1.3	1.5	3
k_1 ($\times 10^{-1} \text{ g/mol s}$)	0	0.6	0.7	4.0	3.0	4.0	4.0	4.5	6.5
k_2 ($\times 10^{-6} \text{ g/L s}$)	0	0.2	0.6	2.6	4.5	1.0	1.2	2.7	4.5
k'_{ads} ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	40.88	19.64	11.77	27.30	18.16	16.34	27.68	26.14	17.32
k'_{des} ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	14.80	4.00	2.40	0.40	0.80	2.40	0.52	0.60	1.20
k'_1 ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	0	0.65	0.46	3.64	2.72	3.63	5.03	4.90	6.25
k'_2 ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	0	0.08	0.24	1.04	1.80	0.40	0.48	1.08	1.80
$t(C=0.5) \text{ (min)}$	4.5	7.5	15	4.5	6.5	7.5	4.5	5.0	6.0
$t(C=0.1) \text{ (min)}$	>180	>180	>180	21	27.5	94	20	24.5	28
$t(C=0) \text{ (min)}$	>180	>180	>180	150	180	>180	>180	180	150

第 3 章

メソポーラス $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{WO}_3$ 吸着光触媒の開発

第3章 メソポーラス SiO₂-TiO₂/WO₃ 吸着光触媒の開発

3.1 緒言

第2章において、メソポーラスシリカーチタニアの吸着・光分解特性を定量的に再現するモデルを提案した。メソポーラスシリカーチタニアの吸着・光分解特性は気相の CH₃CHO を吸着と直接光分解によって速やかに除去し、その後徐々に吸着した CH₃CHO が分解することがわかった。また、直接光分解には大きな結晶性の高い TiO₂ が、吸着光分解にはシリカマトリックスの TiO₂ ナノ粒子の分散性が影響することを明らかにした。第2章の結果を受けて、高機能な多孔質環境浄化触媒の開発に向けて本章では光触媒の改善に取り組んだ。WO₃ は TiO₂ よりも価電子帯上端のエネルギー位置が低いため高い酸化力を持ち、バンドギャップが狭いため光触媒の可視光応答性の研究によく利用されている。しかしながら、そのバンドギャップの低さのため、光生成キャリアが容易に再結合することが欠点である[3.1]。光生成キャリアの再結合を抑制するための一つの手法として、WO₃ と TiO₂ の組み合わせなどの2種の光触媒を組み合わせた研究が行われている[3.2-3.11]。TiO₂/WO₃ はヘテロ結合を持ち、光生成キャリアである電子正孔対を効果的に分離する。TiO₂/WO₃ 光触媒をメソポーラス SiO₂ と複合した研究も行われているが、CH₃CHO を対象とした吸着・光分解特性の研究は行われておらず、吸着剤との複合効果の検証は定性的評価に留まっている。そこで本章ではメソポーラス SiO₂-TiO₂/WO₃ を作製し、気相の CH₃CHO に対する吸着・光触媒特性を評価した。また、3ステップ速度解析を適用し、メソポーラス SiO₂-TiO₂/WO₃ の吸着・光触媒活性を定量的に議論した。

3.2 実験方法

3.2.1 使用試薬

合成に使用した試薬は第2章にまとめた。本章で追加して使用した試薬を Table 3.1 に示す。

Table 3-1 第3章使用試薬

試薬名	化学式	純度・濃度	製造元
酸化タングステン (VI)	WO ₃	99.5%	ナカライテスク株式会社

3.2.2 光触媒の調製

本章では光触媒源として、 TiO_2 (P25, 日本アエロジル株式会社製) 及び WO_3 (ナカライテスク株式会社製) を用いてメソポーラス SiO_2 -光触媒の合成を行った。本項では光触媒試料の調製について述べる。 WO_3 粉末はあらかじめボールミルによる粉砕を行った (ボールミル WO_3)。ジルコニアポッド (45 mL) に空間 : WO_3 : ジルコニアボール (10mmφ) = 1:1:1 の体積比となるように WO_3 粉末をいれ、200rpm で 10 min ボールミル粉砕を行った。また、 WO_3 の微粒化の影響を調査するため、さらにボールミル粉砕を行った試料 (微粒化 WO_3) を調製した。ジルコニアポッド (45 mL) に空間 : WO_3 +エタノール : ジルコニアボール (2mmφ) = 1:1:1 となるようにボールミル WO_3 を入れ、800rpm で 1 h ボールミル粉砕を行った。このとき WO_3 の濃度が 10wt% となるように WO_3 エタノール溶液を調製した。その後、網ふるい (目開き 500 μm) を用いてジルコニアボールとスラリーを分離し、エタノールを除去するため、100°C で乾燥させた。P25 とボールミル WO_3 はボールミルにより混合した。ジルコニアポッド (45 mL) に空間 : 光触媒 : (10mmφ) = 1:1:1 となるように光触媒粉末を入れ、200rpm で 10 min ボールミル混合を行った。このとき W/Ti mol 比=0.05 となるように光触媒粉末を調製した。得られた光触媒粉末は TW と名付けた。P25 と微粒化 WO_3 は乳鉢で約 15 min 混合した。このとき W/Ti mol 比=0.05 となるように光触媒粉末を調製した。得られた光触媒粉末は TBW と名付けた。ボールミル WO_3 と微粒化 WO_3 の粒径分布を Fig. 3.1 に、平均粒子サイズとメジアン径 (D50) を Table 3.2 にそれぞれ示す。粒径分布は動的光散乱式 (DLS) 粒子径分布測定により得られた。測定の詳細は 3.2.4.2 で述べる。微粒化 WO_3 はボールミル WO_3 と比較して小さい粒子サイズの WO_3 を得ることができた。

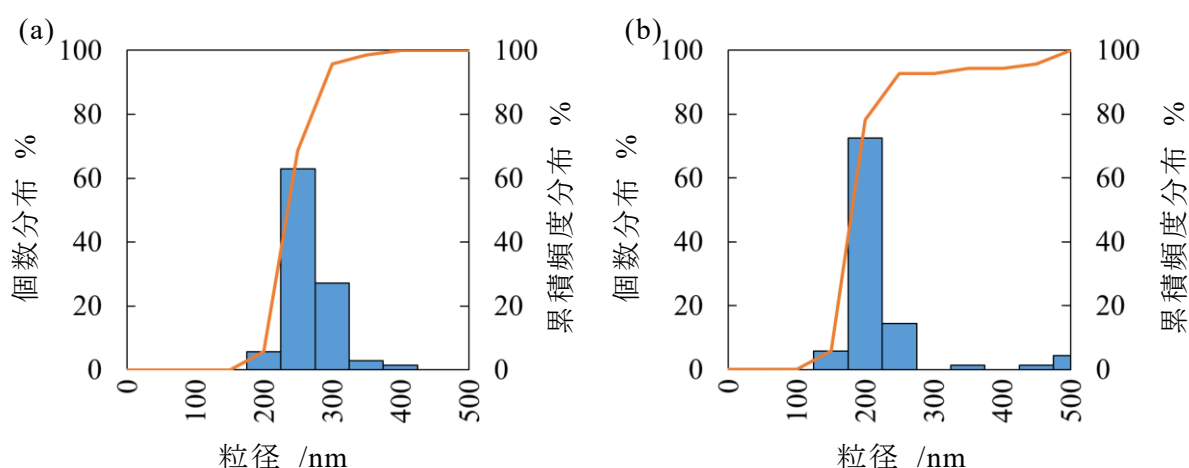


Fig. 3.1 WO_3 粒径分布 ((a) ボールミル WO_3 、(b) 微粒化 WO_3)

Table 3.2 ボールミル WO₃ と微粒化 WO₃ の粒子サイズ

	平均粒子サイズ /nm	D50 /nm
ボールミル WO ₃	310	275
微粒化 WO ₃	273	194

3.2.3 メソポーラスシリカー光触媒の調製

合成フローを Fig. 3.2 に示す。100 mL ガラスビーカーに C₁₈TAC、TEOS、塩酸で pH=2 に調製した水を加え、50°C の水浴で 30 min 攪拌した。その後、光触媒/Si mol 比 = 0.1 となるように光触媒粉末 (P25, ボールミル WO₃, TW、TBW) を添加し、完全にゲル化させるため一晩攪拌を続けた。得られたキセロゲルを 1 L min⁻¹ の擬似 Air (N₂: O₂ = 4:1) 流通下、500°C で 4 h 仮焼した。得られた試料をメノウ乳鉢で粉砕した。その後、試料に UV を照射した。光触媒を添加しなかった試料を MS とし、P25, ボールミル WO₃, TW、TBW を添加して合成した試料をそれぞれ MST、MSW、MSTW、MSTBW と名付けた。

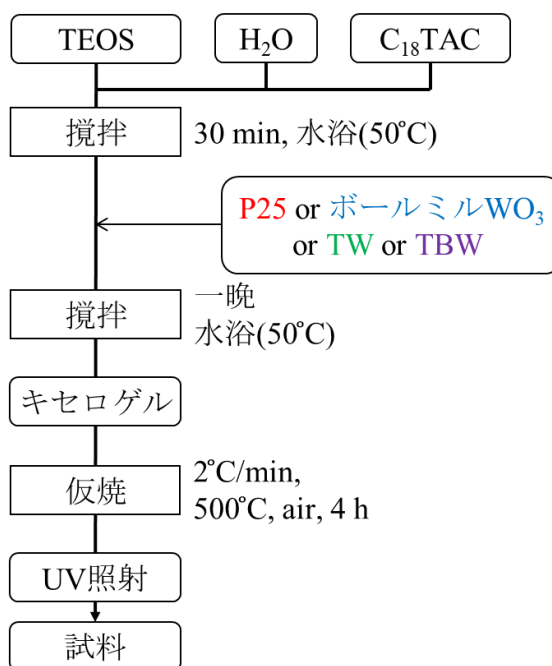


Fig. 3.2 メソポーラス試料合成フロー

3.2.4 評価方法

(1) 粉末 X 線回折（粉末 XRD）

全自動多目的 X 線回折装置（SmartLab SE、株式会社リガク製）により試料の結晶相の同定を行った。測定条件を Table 3.3 に、同定に使用した PDF カード番号を Table 3.4 にそれぞれ示す。

Table 3.3 XRD 測定条件

Target	CuK α
管電圧	40 kV
管電流	50 mA
フィルタ	K β フィルタ
入射スリット	ソーラースリット 2.5° 1/2°
受光スリット 1	ソーラースリット 2.5° 20 mm
スキャンスピード	2.0°/min
サンプリング幅	0.02°
走査軸	2 θ / θ
試料ホルダー	アルミホルダー
検出器	D/teX Ultra250

Table 3.4 PDF カード番号

名称	PDF カード番号
TiO ₂ (Anatase)	156838
TiO ₂ (Rutile)	200391
WO ₃ (monoclinic)	80056

(2) 動的光散乱式 (DLS) 粒子径分布測定

粒径測定システム (ELSZ-0S, 大塚電子株式会社製, 九州大学中央分析センター筑紫地区所有) により WO_3 粒子の粒子径を測定した。測定溶媒にはエタノールを使用した。サンプル管に試料とエタノールを入れ、超音波分散器で分散させた後、分散液をガラスセルに入れて測定を行った。粒子径分布測定条件を Table 3.5 に示す。

Table 3.5 粒子径分布測定条件

光学系	レーザードップラー法 (動的・電気泳動光散乱法)
光源	高出力・高安定化半導体レーザー
検出器	好感度 APD
光子相関法	タイムドメイン法 (T.D.法)
相関チャンネル数	400
入射角度	165.3°
入射光フィルター	0.34%
積算回数	70 回

(3) エネルギー分散型元素分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)

電子線 3 次元粗さ解析装置 (ERA-8900, エリオニクス株式会社製, 九州大学中央分析センター筑紫地区所有) により光触媒粉末の形態観察及び分散性の評価を行った。加速電圧は 20kV とし、EDS では Ti と W は L 線を用いて分析した。

(4) 透過型電子顕微鏡 (TEM)

透過型電子顕微鏡 (H-7650, 株式会社日立ハイテク製, 九州大学中央分析センター筑紫地区所有) によりシリカマトリックス中の光触媒の形態観察を行った。加速電圧は 100 kV とした。

(5) 拡散反射紫外・可視 (UV-VIS) 吸光光度測定

分光光度計 (U-3900, 株式会社日立ハイテクサイエンス製) により拡散反射スペクトルを測定した。詳細は第 2 章に示した。

(6) N_2 吸着測定

高精度比表面積・細孔分布測定装置 (BELSORP-miniII, マイクロトラック・ベル株式会社製) により比表面積と細孔径分布測定を行った。詳細は第 2 章に示した。空気恒温槽温度は R.T とした。

(7) 指示薬法による酸性度測定

詳細は第 2 章に示した。試料量は 0.025 g とし、n-ブチルアミンベンゼン溶液の規定度は 0.25 N とした。

(8) 吸着・光触媒能評価

詳細は第 2 章に示した。CH₃CHO を用いて触媒の吸着・光分解特性を評価した。反応物である CH₃CHO 及び分解生成物である CO₂ の濃度は高性能汎用ガスクロマトグラフ (GC-2014, 株式会社島津製作所製) により分析し、検量線法により定量した。ガスクロマトグラフのパラメータ及び試験条件を Table 3.6, 3.7 にそれぞれ示す。

Table 3.6 ガスクロマトグラフ測定条件

キャリアガス	N ₂
カラム	Sunpak-A
検出器	FID
キャリアガス流量 (CH ₃ CHO)	20.0 mL/min
キャリアガス流量 (CO ₂)	50.0 mL/min
インジェクタ温度	100.0°C
カラム温度	75.0°C
検出器温度 (CH ₃ CHO)	150.0°C
検出器温度 (二酸化炭素)	65.4°C
その他	MTN-1 (CO ₂ 流路)

Table 3.7 吸着・光触媒特性試験条件

容器体積	1 L
試料重量	25 mg
雰囲気	擬似 Air (N ₂ : O ₂ = 4:1)
CH ₃ CHO 初期濃度	50, 200, 400 ppm
UV 波長	300-352 nm
UV 照射強度	0.43 mW cm ⁻²

3.3 メソポーラス SiO₂-TiO₂/WO₃ の合成と構造解析

メソポーラス SiO₂-光触媒の光触媒特性は、比表面積や導入された光触媒の形態、結晶性などの触媒の構造によって変化する。メソポーラス SiO₂-TiO₂/WO₃ の構造と光触媒能の関係を調査するため、本研究では、4 種類のメソポーラス SiO₂-光触媒を合成した。本項では、合成したメソポーラス SiO₂-光触媒の基本的な構造を調査し、どのような特徴を持つ材料であるかを整理した。本章で合成した試料リストを Table 3.8 に示す。

Table 3.8 第 3 章サンプルリスト

サンプル名	光触媒源	光触媒/Si モル比	W/Ti モル比
MS	なし	0	0
MST	P25	0.1	-
MSW	ボールミル WO ₃		-
MSTW	P25+ボールミル WO ₃		0.05
MSTBW	P25+微粒化 WO ₃		
P25	P25	-	-
ボールミル WO₃	ボールミル WO ₃	-	-
TW	P25+ボールミル WO ₃	-	0.05

作製したメソポーラス試料の XRD パターンを Fig. 3.3 に示す。MS ではアモルファスシリカを示すハローピークが観察された。MST では P25 に起因するアナターゼ及びルチルのピークが検出され、MSW では単斜晶 WO₃ のピークが検出された。MSTW、MSTBW ではアナターゼ、ルチル及び単斜晶 WO₃ のピークが検出された。WO₃ のピーク強度は MSTW と MSTBW でほとんど同じであった。

作製したメソポーラス試料の TEM 像を Fig. 3.4 に示す。MST ではシリカマトリックスに P25 に起因する 20 nm 程度のナノ粒子が、MSW では WO₃ に起因する 300 nm 程度の粒子が観察され、MSTW および MSTBW ではそのどちらも観察された。これらの結果からシリカマトリックスに光触媒が上手く分散していることが示唆された。さらに、MSTW および MSTBW では P25 が WO₃ の周りに位置している様子が観察され、WO₃ の複合により P25 の凝集が解かれたことが確認された。しかしながら TEM においても MSTW と MSTBW の明確な違いは観察されなかった。

MSTW と MSTBW の違いを確認するために SEM-EDS による mapping 像の取得を試みた。MSTW と MSTBW の mapping 像を Fig. 3.5 に示す。どちらの試料においても W の検出強度が低く、上手く W の分布を得ることができなかった。本研究では、各分析によって違いを明らかにすることはできなかったが、調製した WO₃ の粒径が小さくなっている (Table 3.2) ことから、MSTBW では MSTW と比較して光触媒の分散性が高くなっていると考えた。

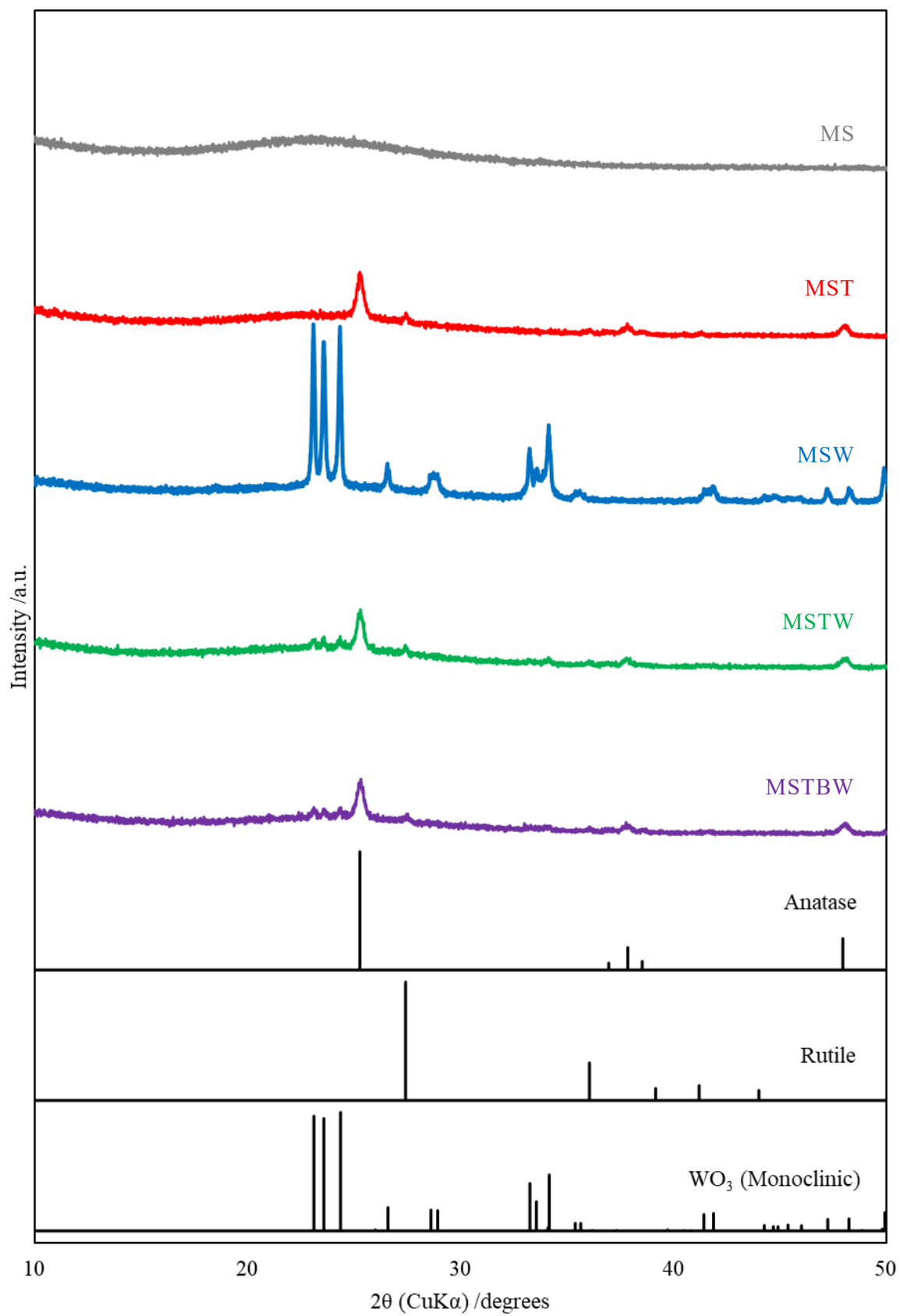


Fig. 3.3 メソポーラス試料の XRD パターン

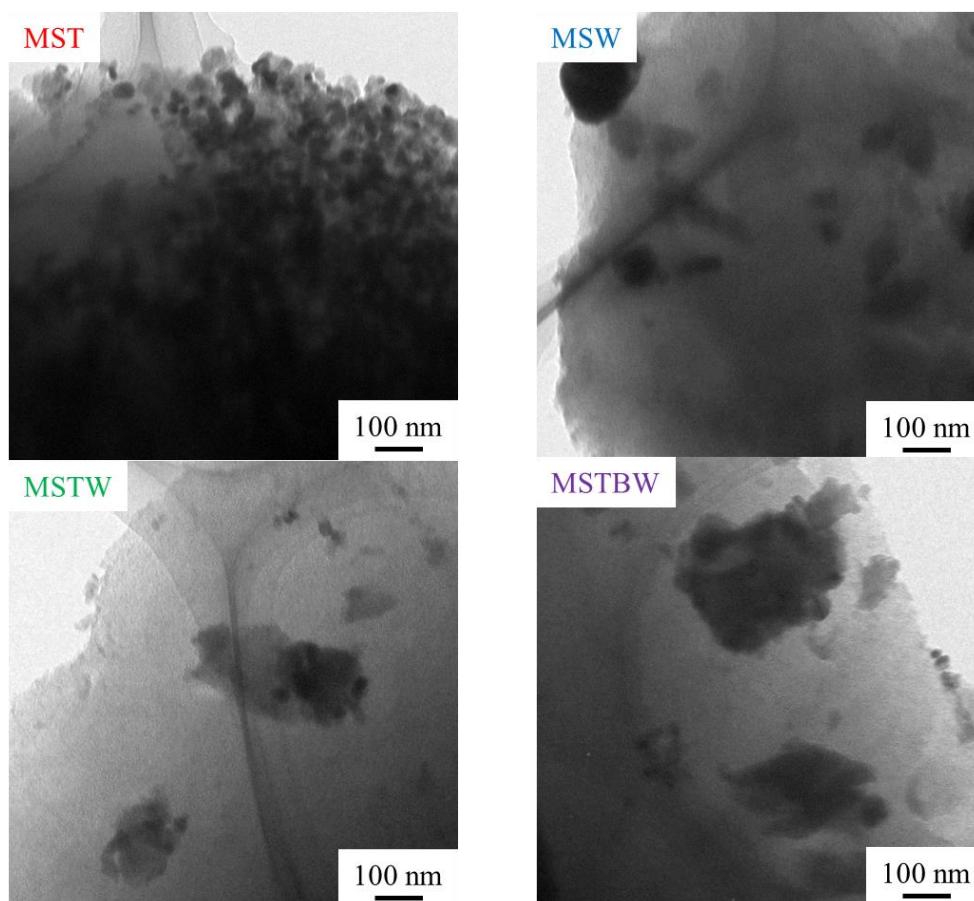


Fig. 3.4 メソポーラス試料の TEM 像

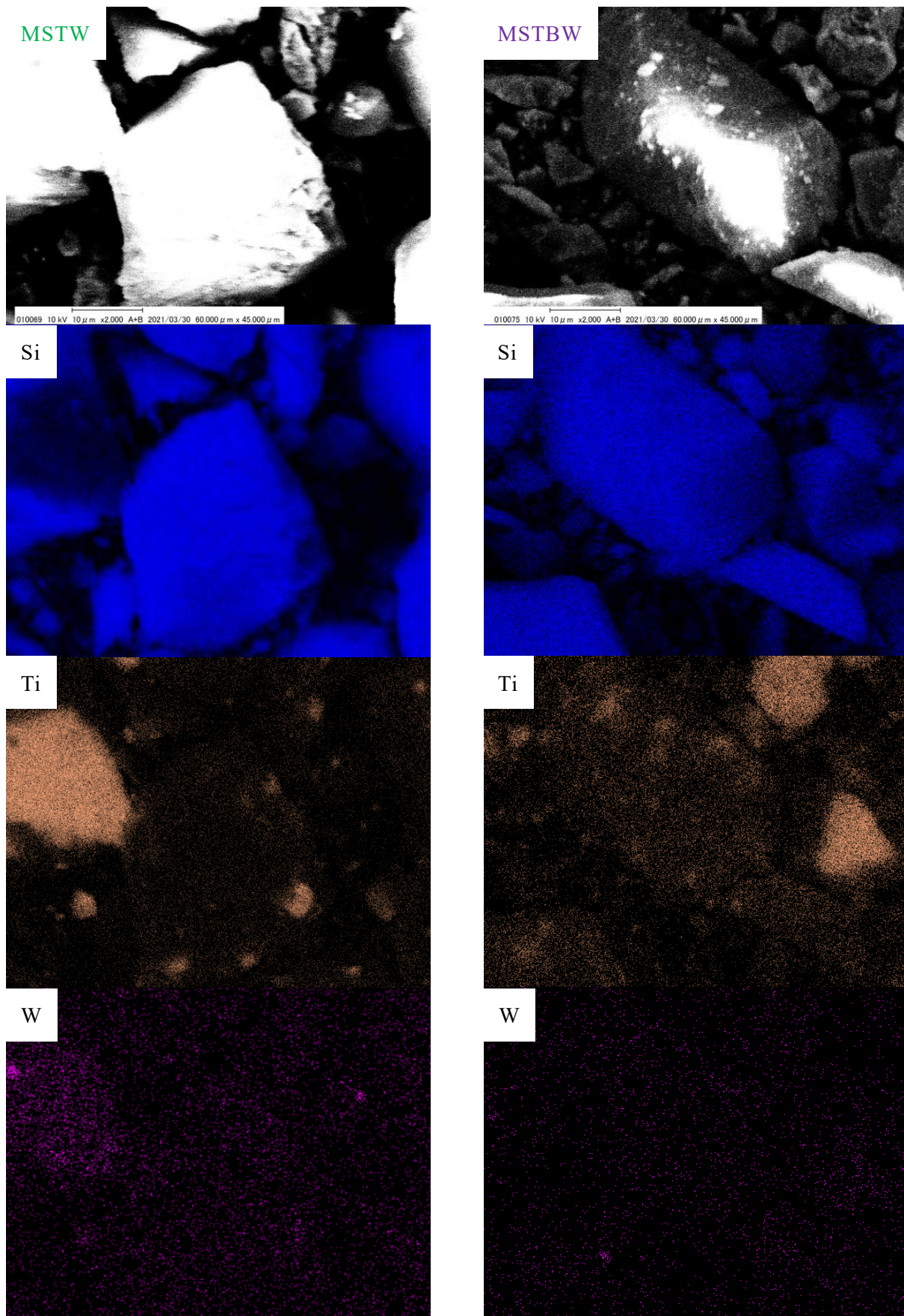


Fig. 3.5 MSTW および MSTBW の SEM-EDX

作製したメソポーラス試料の N_2 吸着等温線、BJH 細孔径分布を Fig. 3.6 に、得られた細孔情報と酸性度を Table 3.9 にそれぞれ示す。すべての試料で吸着等温線は IV(b) 型を示し、メソ孔を有する試料であることが確認された。比表面積は光触媒の導入により減少し、特に MSW で減少量が大きかった。これは WO_3 の分子量が高いためである。細孔径ピークは光触媒の導入によりわずかに増加した。MS に光触媒を複合すると MST では酸性度に変化は見られなかったが、 WO_3 を導入した MSW、MSTW および MSTBW では酸性度が向上した。水中での酸化物粉末の酸塩基特性はそれぞれの粉末の電荷ゼロ点 (PZC) に依存し、これは固体の周りの電気二重層の相互の厚さに関係している。混合物の界面では電気二重層の厚さが変化するため酸性度は増加したと考えられる。 SiO_2 , TiO_2 , WO_3 の PZC はそれぞれ 1.8, 6.7, ~ 0.5 であるが[3.12]、酸性度との定量的な関係は知られていない。しかしながら、 TiO_2 および WO_3 と MS との相互作用により酸性度が増加し、吸着と直接光分解の増加が期待される。

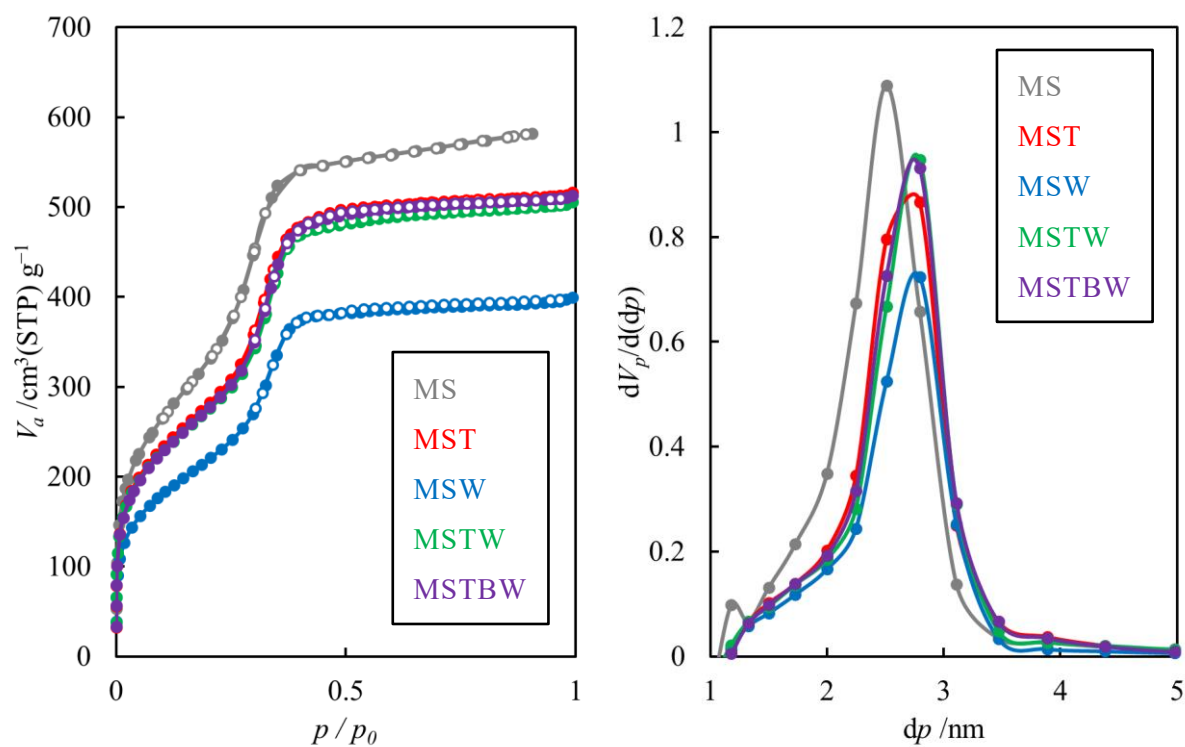


Fig. 3.6 メソポーラス試料の N₂ 吸着等温線（左）と BJH 細孔分布（右）

Table 3.9 メソポーラス試料の細孔情報および酸性度

サンプル名	BET 比表面積 /m ² g ⁻¹	細孔径ピーク /nm	酸性度 /mmol g ⁻¹
MS	1200	2.51	3.02
MST	1050	2.79	2.93
MSW	820	2.79	3.28
MSTW	1020	2.79	3.48
MSTBW	1030	2.79	3.48

本項では、4 種類のメソポーラス SiO_2 –光触媒を合成し、それぞれの特徴について次のように整理した。

- MST

シリカマトリックスに P25 が分散した試料

- MSW

シリカマトリックスに WO_3 が分散した試料

- MSTW

シリカマトリックスに P25 および WO_3 が分散した試料

P25 は独立あるいは WO_3 の周りに位置

- MSTBW

シリカマトリックスに P25 および微粒な WO_3 が分散した試料

全ての試料でメソポーラス構造が確認され、光触媒はシリカマトリックスに分散されていることを確認した。MSTW と MSTBW の違いを分析によって確認することはできなかったが、使用した WO_3 の粒径が異なっており、シリカマトリックス中の分散性の異なる試料を調製できたと判断した。

3.4 メソポーラス $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{WO}_3$ の吸着・光触媒特性評価

前項で合成したメソポーラス SiO_2 －光触媒の吸着能を評価した。メソポーラス試料に対して暗所下で CH_3CHO （初期濃度：400 ppm）を導入したときの CH_3CHO 濃度変化を Fig. 3.7 に示す。全ての試料で評価開始と同時に CH_3CHO 濃度が減少し、吸着平衡によって濃度変化は約 30 分で飽和した。平衡吸着量は同等であり、酸性度および比表面積に依存する傾向は見られなかった。

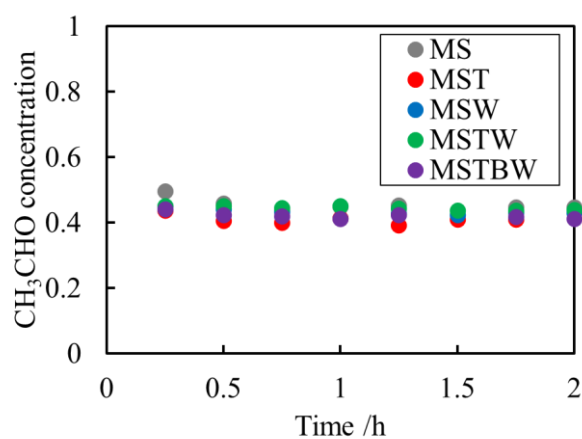


Fig. 3.7 メソポーラス試料に対する暗所静置下における CH_3CHO 濃度変化

次に光触媒粉末に対して UV 照射下で同様の評価を行ったときの CH_3CHO と CO_2 濃度変化を Fig. 3.8 に示す。P25 と TW では、評価開始と同時に CH_3CHO 濃度が減少し CO_2 の濃度が増加した。ボールミル WO_3 では CH_3CHO 濃度は他の試料と比較して減少量が少なく、 CO_2 濃度の変化はほとんど見られなかった。 WO_3 のバンドギャップは TiO_2 と比較して狭く、UV 照射によって生成された電子と正孔が再結合しやすいため CO_2 の生成が少なかったと考えられる。また、3 h 後も CH_3CHO 濃度は減少し続け、 CO_2 濃度は増加し続けた。UV 照射によって吸着した CH_3CHO が分解されるため、空いたサイトができ、さらに吸着及び光分解が起こったと考えられる。

メソポーラス試料に対して UV 照射下で同様の評価を行ったときの CH_3CHO と CO_2 濃度変化を Fig. 3.9 に示す。メソポーラス試料では、各光触媒単体よりも CH_3CHO 濃度減少速度が速く、反応初期（～1 h）の CO_2 生成速度も速かったが、3 h 後の CO_2 生成量は光触媒粉末の方が多かった。これは吸着した CH_3CHO が触媒表面に残っているためと考えられる。 WO_3 を微粒化し、分散性の向上を狙った MSTBW では CH_3CHO 濃度は測定開始 1 h で 0 になり、 CO_2 生成量も多かった。狙った通りに光触媒の分散性が向上したためと考えられる。これらの機能を定量的に明らかにするために第 2 章と同様に 3 ステップ速度解析を行った。

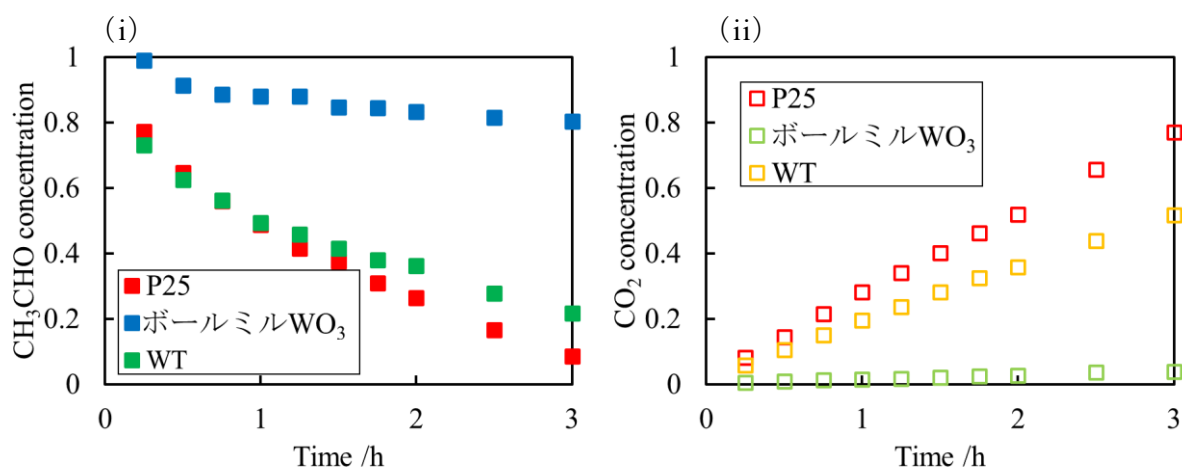


Fig. 3.8 光触媒粉末に対する UV 照射下における (i) CH_3CHO と (ii) CO_2 濃度変化

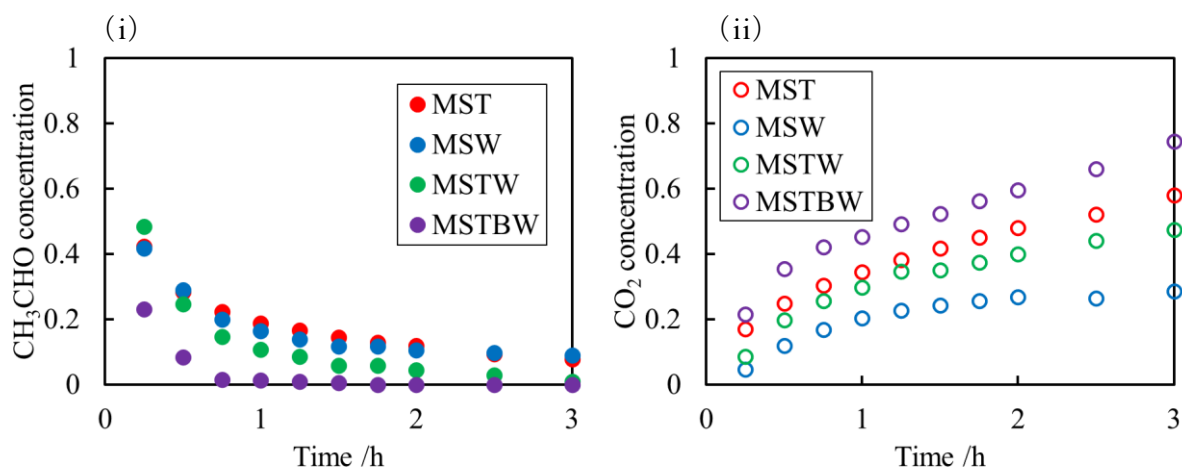


Fig. 3.9 メソポーラス試料に対する UV 照射下における (i) CH_3CHO と (ii) CO_2 濃度変化

3.5 メソポーラス SiO₂-TiO₂/WO₃ の吸着・光分解速度解析

メソポーラス SiO₂-TiO₂/WO₃ の吸着・光分解活性を 3 ステップ速度式によって解析した。3 ステップ速度式の詳細は第 2 章に示した。MST、MSTW、MSTBW では良好なフィッティング結果を得ることができ、気相の CH₃CHO が吸脱着、直接光分解および吸着光分解の 3 ステップによって除去されるメカニズムであること示唆された。しかしながら、MSW では CH₃CHO および CO₂ 濃度ともに反応開始 1 h までは良好なフィッティング結果が得られたが、1 h を超えると解析値が実験値を上回る結果となった。これは、3 ステップ速度解析モデルが光触媒能に時間変化がないことを仮定しているためと考えている。MSW では表面の酸性度の強さあるいは光分解能の弱さのため光分解が時間変化し解析が上手くいかなかったと考えられる。これらの結果から MST、MSTW および MSTBW について 3 ステップ速度式によって光分解に対する吸着の寄与を議論した。

試料毎のシミュレーション曲線を Fig. 3.10 に、得られた速度定数を Table 3.10 にそれぞれ示す。前述のように MSW ではフィッティングが良好ではなかったため、考察からは除外した。MST では気相中の CH₃CHO は吸着と直接光分解によって除去され、吸着光分解はほとんど観察されなかった。第 2 章では気相中の CH₃CHO は UV 照射 2 h で完全に除去されたが、本章では 3 h 後でも完全に除去されなかった。本章で評価した際の UV 照射強度 (0.43 mW cm⁻²) は第 2 章で評価した際の UV 照射強度 (0.86 mW cm⁻²) よりも低い。したがって、このような違いが現れたと考えられる。MSTW は MST と比較して k'_{ads} はほとんど変化しなかったが、 k'_{des} は小さくなった。これらの結果は相対的に吸着能が向上したことを示し、MSTW の表面が MST の表面よりも高い CH₃CHO 親和性をもつことを示された。また、 k'_1 は減少し k'_2 は増加した。MST への WO₃ の複合によって P25 の分散性が向上したためと考えられる。

MSTW と MSTBW を比較することによって WO₃ の微粒化の影響を調査した。MSTBW では直接光分解および吸着光分解がともに増加し、全体の CO₂ 生成量が増加した。吸着光分解の増加は微粒化によってシリカマトリックス中の光触媒粒子の分散性が増加のためと考えられる。加えて、WO₃ の微粒化による WO₃ と TiO₂ の間の接触面積の増加は相対的に TiO₂ 同士の接触面積の増加を引き起こした。したがって、露出した TiO₂ 表面の増加によって直接光分解が向上したと考えられる。

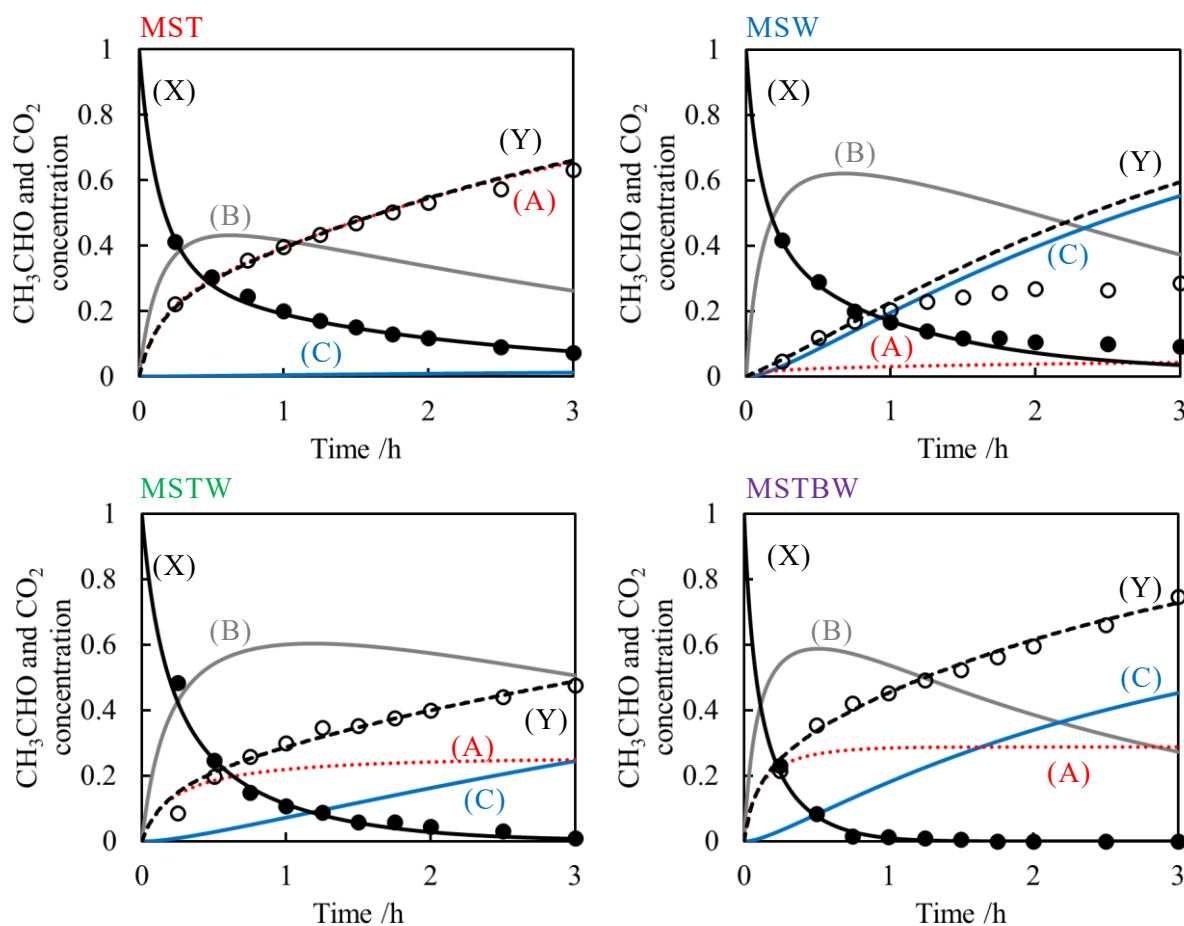


Fig. 3.10 メソポーラス SiO_2 －光触媒のシミュレーション曲線（プロット：実験値、曲線：解析線、(X) 気相中の CH_3CHO 濃度、(Y) 気相中の CO_2 濃度、(A) 直接光分解によって生成した CO_2 濃度、(C) 吸着光分解によって生成した CO_2 濃度、(B) CH_3CHO 吸着量）

Table 3.10 メソポーラス SiO_2 －光触媒のシミュレーションから計算された速度定数

	MST	MSW	MSTW	MSTBW
$k'_{\text{ads}} \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	11 (10.62)	18 (17.76)	11 (10.64)	22 (21.94)
$k'_{\text{des}} \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	2.8 (2.80)	0.8 (0.76)	0 (0.04)	0 (0.004)
$k'_1 \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	5.2 (5.15)	0.6 (0.56)	3.4 (3.36)	8.3 (8.30)
$k'_2 \times 10^{-4} / \text{s}^{-1}$	0 (0.03)	1.0 (1.00)	0.4 (0.42)	1.0 (0.96)

3.6 本章のまとめ

本章では、光分解機能の向上を目指して、MS および MST への WO_3 の複合を検討した。 TiO_2 光触媒に WO_3 を複合することで光生成キャリアの再結合を抑制し活性の向上につながることが知られている。MST に WO_3 を複合することで光触媒能の向上を目指し、複合する WO_3 の微粒化の影響を調査した。また、第 2 章で取り組んだ 3 ステップ速度解析を適用し、メソポーラス $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{WO}_3$ の吸着・光触媒特性を定量的に考察した。

TEM 観察より、大きな WO_3 の周りに小さな TiO_2 が配置した複合光触媒がシリカマトリックスに分散したことを確認した。MS および MST に WO_3 を複合すると酸性度が向上したが、酸性度と吸着能および光分解能の相関は見られなかった。MS に光触媒を複合すると気相中の CH_3CHO を効率的に除去できることが示された。

第 2 章で取り組んだ 3 ステップ速度解析により吸着・光触媒能を評価したところ、3 ステップ速度式は光分解能が時間によって変化する系では適用できないことがわかった。MS に TiO_2 と WO_3 をともに複合すると吸着光分解が増加することが示された。また、 WO_3 を微粒化することによって WO_3 の分散性が向上することでさらに吸着光分解が増加することが示され、分散性の過度な増加は TiO_2 表面の増加をもたらし、直接光分解の増加も引き起こすことが示された。

第 3 章 APPENDIX

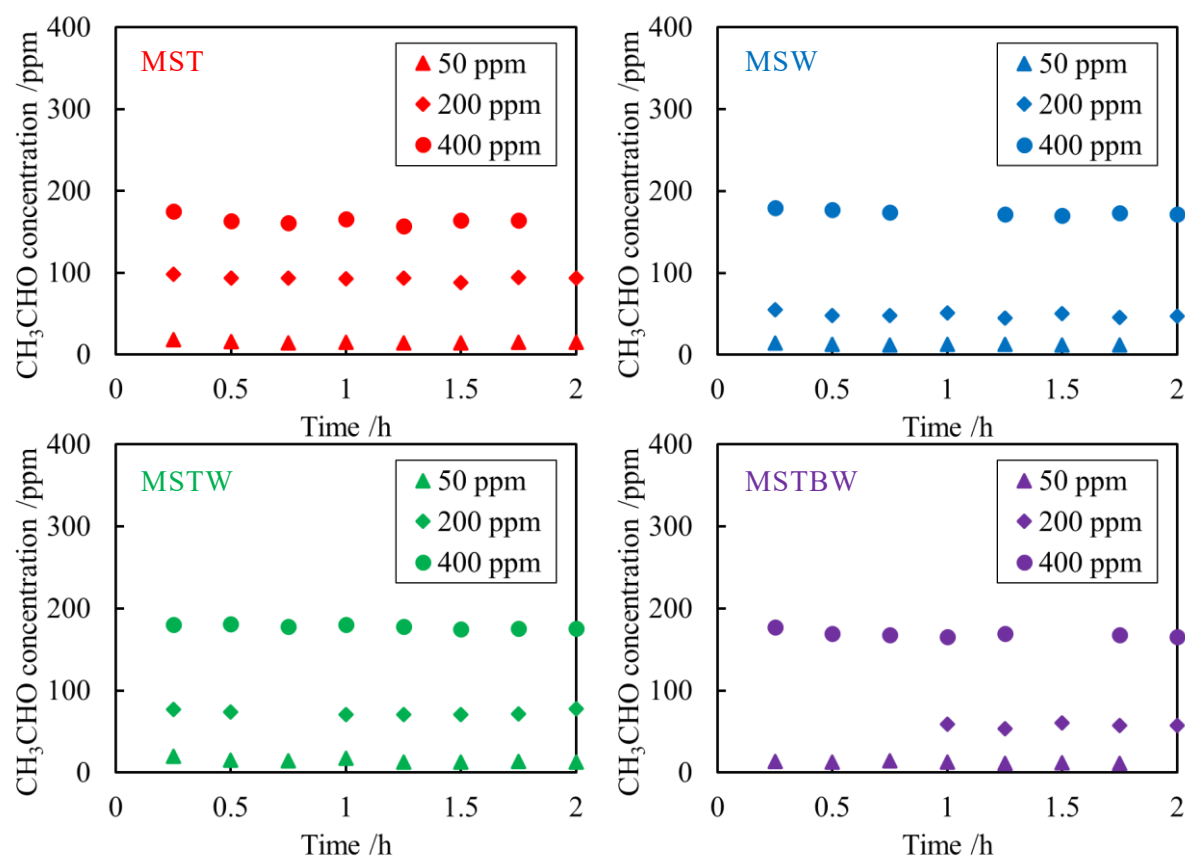


Fig. A3.1 メソポーラス試料に対する暗所静置下における CH_3CHO 濃度変化 (50、200、400 ppm)

Table A3.1 メソポーラス SiO₂－光触媒の物性値と速度定数

$C_0 : 400 \text{ ppm}$ $C_{\text{cat}} : 0.025 \text{ g/L}$	MST	MSW	MSTW	MSTBW
SSA(m ² g ⁻¹)	1050	820	1020	1030
酸性度 (mmol g ⁻¹)	2.93	3.28	3.48	3.48
酸性度 (μmol m ⁻²)	2.79	4.00	3.41	3.38
N_{sat} ($\times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)	0.531	0.555	0.560	0.593
N'_{sat} ($\times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$)	0.506	0.677	0.549	0.576
k_{ads} (g/mol s)	2.0	3.2	1.9	3.7
k_{des} ($\times 10^{-6} \text{ g/L s}$)	7.0	1.0	0.1	0.0
k_1 ($\times 10^{-1} \text{ g/mol s}$)	9.7	1.0	6.0	14
k_2 ($\times 10^{-6} \text{ g/L s}$)	0.1	2.5	1.1	2.4
k'_{ads} ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	10.62	17.76	10.64	21.94
k'_{des} ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	2.80	0.76	0.04	0.004
k'_1 ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	5.15	0.56	3.36	8.30
k'_2 ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	0.03	1.00	0.42	0.96
$t(C=0.5) \text{ (min)}$	11	10.5	11.5	5.5
$t(C=0.1) \text{ (min)}$	146	97	66	26.5
$t(C=0) \text{ (min)}$	>180	>180	>180	105

第 4 章

水蒸気吸着熱測定による

メソポーラスシリカーチタニアの表面構造解析

第4章 水蒸気吸着熱測定によるメソポーラスシリカーチタニアの表面構造解析

4.1 緒言

第2章では3種類の異なる MST を作製し、気相の CH_3CHO に対して吸着・光触媒試験を行った。3ステップ速度式を用いて吸着・光分解機構の定量化に取り組み、気相からの速やかな除去には吸着能の制御が重要であることを明らかにした。しかしながら、触媒設計のコンセプトとした MS への Ti の組込みによる固体酸点の形成とそれによる吸着能の増加に関しては定量的な議論はできていない。

ここで酸点とは反応物にプロトンを与えるあるいは反応物から電子を受け取る固体表面の電子的に不飽和なサイトのことを示す。固体酸性を示す指標として酸性度や酸強度が用いられる。これらは一般的に指示薬法[4.1, 4.2]や昇温脱離 (TPD) 法[4.3-4.8]によって測定される。これらの方法は試料を大気あるいは不活性ガス中で熱処理することによって試料を前処理し、実環境下で測定を行う。しかしながら、これらを VOC の吸着能の指標に適用することには問題がある。いくつかの VOC は分子内に電子的な偏りを持つが、それらのほとんどが酸塩基性の物質ではない。さらに指示薬法では、触媒表面の色の変化を目視で確認するため、人的誤差が起こりやすい。また、TPD 法は厳密には脱着過程から算出されている、高温測定であり吸着剤使用温度と異なるという欠点がある。これらの欠点に対して様々な方法による固体酸性の測定が行われてきた[4.9-4.13]。

本研究ではガス吸着測定に着目した。ガス吸着装置を用いた測定は真空下で前処理することによって吸着物を試料表面から完全に除去する。さらに低相対圧で吸着ガスを導入することによって、表面に何もついていないクリーンな状態に対する情報を得ることが期待できる。さらに吸着温度を変えて測定を行うことで Clausius-Clapeyron 式から等量微分吸着熱を算出できる。MS の熱貯蔵への応用に関する研究において Míksík らは Al をドーピングした MS の等量微分吸着熱も算出し、高い吸着熱を示したことを報告した[4.14]。Al をドーピングした MS は酸点を形成することが知られているため、吸着熱測定によって吸着能に関連する物理的特性値を得ることが期待できる。等量微分吸着熱に関する研究は数多く行われているが、固体酸点構造と吸着特性との関係については議論されていない。本研究によって、固体酸性の定量化が期待できるとともに、ガス種を変えて測定することで試料の構造に関する新たな知見が得られると考えられる。

そこで本章では異なる構造の MST を作成し、水蒸気吸着測定を行った。等量微分吸着熱を算出し、MST の構造と吸着熱の関係性を調査した。なお、第2章と同じ物質を再合成しているが、焼成条件がわずかに異なりそれが構造の違いにつながっているため、本章でももう一度構造解析を行い、合成した試料について整理した。

4.2 実験方法

4.2.1 使用試薬

合成に用いた試薬は全て第 2 章にまとめた。分析のために用いた試薬を Table 4.1 に示す。

Table 4.1 測定のために用いた使用試薬

試薬名	化学式	純度・濃度	製造元
トルエン	C_7H_8	99.5%	富士フィルム和光 純薬株式会社
重水	D_2O	99.97%D	Eurisotop
重水素化トリメチル シリルプロパン酸	$C_6D_{14}O_2Si$	98.7atom%D	MSD ISOTOPES

4.2.2 実験操作

Ti 源に TEOT、 $TiOCl_2$ および P25 を用いて第 2 章と同様に 3 種類の MST を合成した。

4.2.3 評価方法

(1) 粉末 X 線回折（粉末 XRD）

粉末 XRD は第 3 章と同様に行った。

(2) 透過型電子顕微鏡（TEM）

透過型電子顕微鏡観察は第 3 章と同様に行った。

(3) 拡散反射紫外・可視（UV-VIS）吸光光度測定

拡散反射スペクトルは第 3 章と同様に行った。

(4) 波長分散型蛍光 X 線分析 (XRF-WDX)

走査型蛍光 X 線分析装置 (ZSX PrimusIV、リガク株式会社製、九州大学中央分析センター筑紫地区所有) により試料中に実際に存在する Ti/Si を算出した。検量線作成のための標準試料は市販の SiO₂ 粉末 (Aerosil200) および TiO₂ 粉末 (P25) を乳鉢で乾式混合して調製した。XRF-WDX 測定条件を Table 4.2 に示す。

Table 4.2 XRF-WDX 測定条件

Target	Rh
管電圧	50 kV
管電流	50 mA
雰囲気	真空

(5) 指示薬法による酸性度測定

酸性度測定は第 2 章と同様に行った。

(6) ガス吸着測定

1) N₂ 吸着測定

比表面積および細孔分布測定は第 3 章と同様に行った。

2) 水蒸気吸着測定

高精度比表面積・細孔分布測定装置 (BELSORP-max、マイクロトラック・ベル株式会社製) により水蒸気吸着測定を行った。測定試料は同装置を用いて測定前に真空下、300°C で 5 h 熱処理を行った。得られた吸着等温線の縦軸 (吸着量) は Eq. 4.1 により吸着分子数に変換した。

$$\Gamma = \frac{V_a}{S_{BET} \times 10^{18} \times 22414} \times 6.022 \times 10^{23} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Γ (molec nm⁻²) : 吸着分子数、 V_a (cm³(STP) g⁻¹) : 吸着量、 S_{BET} (m² g⁻¹) : N₂ 吸着測定から算出した BET 比表面積

3) トルエン (C_7H_8)、アセトアルデヒド (CH_3CHO) 吸着測定

高精度ガス／蒸気吸着装置 (BELSORP-18、マイクロトラック・ベル株式会社製) により CH_3CHO 吸着測定を行った。測定試料は 2.2.3.4 と同様に前処理を行った。吸着ガスは装置取り付け前にモレキュラーシーブス 4A を入れて静置し、脱水および脱エタノール処理をしたものを用いた。得られた吸着等温線の縦軸 (吸着量) は Eq. 4.1 により吸着分子数に変換した。蒸気吸着測定条件を Table 4.4 に示す。

Table 4.3 蒸気吸着測定条件

	水蒸気吸着	C_7H_8 吸着	CH_3CHO 吸着
	BELSORP-max	BELSORP-18	
吸着ガス	H_2O	C_7H_8	CH_3CHO
吸着断面積	0.125 nm^2 ※1	0.552 nm^2 ※1	0.316 nm^2 ※2
空気恒温槽温度	50°C	50°C	50°C
吸着温度	15、25、 35°C	25°C	25°C
飽和蒸気圧	1.705 kPa (15°C)		
	3.169 kPa (25°C)	3.8 kPa (25°C)	120.19 kPa (25°C)
	5.626 kPa (35°C)		※3
	※1		

※1 装置解析ソフト内の値を用いた。

※2 分子投影法によって簡易的に算出した分子断面積を吸着断面積とみなした。基準として炭素のファンデルワールス半径を用いた。

※3 アントワン式より算出した[4.15]。

(7) 1H 核磁気共鳴 (NMR) および ^{13}C -NMR

核磁気共鳴装置 (JNM-ECA600、日本電子株式会社製、九州大学先導物質化学研究所 物質機能評価センター所有) により CH_3CHO を吸着測定後に得られた液体の測定を行った。測定試料は重水を用いて希釈し、基準物質としてテトラメチルシランを添加した。

(8) 等量微分吸着熱

固体酸構造と吸着能の関係を調査するため、水蒸気吸着等温線から Clausius-Clapeyron 式によって等量微分吸着熱を算出した。Clausius-Clapeyron 式を Eq. 4.2 に示す。

$$q_{st} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} (\ln P_2 - \ln P_1) \quad (\text{Eq. 4.2})$$

$q_{st}(\text{kJ mol}^{-1})$:等量微分吸着熱、 $R(\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$:気体定数、 $T(\text{K})$:吸着温度、 $P(\text{kPa})$:絶対圧

3 温度で測定して得られた吸着等温線の横軸を絶対圧、縦軸を吸着量とした両対数グラフを確認し、3 温度の吸着等温線の関係が温度に対して平行になっている吸着量の範囲で等量微分吸着熱の信頼性があると判断した。

4.3 メソポーラスシリカチタニアの合成と構造解析

本章ではTiの導入形態による固体酸構造の変化と吸着能との関係を調査するため、3種類のMSTを合成した。第2章と同様にMSTの基本的な構造を調査し、どのような特徴を持つ材料であるかを整理した。第2章の結果からTi導入形態に違いは低Ti/Siで大きく表れることがわかった。そこで本章ではTi導入形態と吸着特性との関係を調査するため、低Ti/Siに焦点を当てた。また、MS-TiOCl₂においてもシリカネットワークにTiが組み込まれているかを確認するため、極少量のTiを添加してMSTを作製した。本章で合成した試料リストをTable 4.4に示す。

Table 4.4 第4章サンプルリスト

サンプル名	Ti 源	Ti/Si モル比	Ti/(Ti + Si)モル比
MS	なし	0	0
MS-TEOT_005	TEOT	0.05	0.05
MS-TEOT_010		0.10	0.09
MS-TEOT_015		0.15	0.13
MS-TEOT_020		0.20	0.17
MS-TiOCl ₂ _001	TiOCl ₂	0.01	0.01
MS-TiOCl ₂ _002		0.02	0.02
MS-TiOCl ₂ _005		0.05	0.05
MS-TiOCl ₂ _010		0.10	0.09
MS-TiOCl ₂ _020	P25	0.20	0.17
MS-P25_005		0.05	0.05
MS-P25_010		0.10	0.09
MS-P25_020		0.20	0.17
P25	P25	-	-

メソポーラスシリカ (MS) および MST の XRD パターンを Fig. 4.1 に示す。MS はアモルファスシリカを示すハローピークが観察された。MS-TEOT_005-015 では MS と同様にハローピークのみが観察されたが、Ti/Si = 0.2 では TiO₂ のアナターゼ相を示すピークが観察された。MS-TiOCl₂系でも低 Ti/Si (Ti/Si = 0.01、0.02) ではハローピークのみが観察され、Ti/Si = 0.05 以上では TiO₂ のアナターゼ相を示すピークが観察された。Ti/Si の増加に伴いピーク強度は増加した。MS-P25 系では全ての試料で P25 に起因する TiO₂ のアナターゼ相およびルチル相を示すピークが観察された。

MST の TEM 像を Fig. 4.2 に示す。MS-TEOT_005-015 ではモノトーンのコントラストのみが観察された。Ti/Si を増加させると不定形のマトリックス中に約 10 nm の粒子が分散した様子が観察された。これらの結果は Ti/Si = 0.15 まで Ti がシリカネットワークに組み込まれ、Ti/Si = 0.2 以上で TiO₂ として部分的に析出したことを示す。

MS-TiOCl₂系では低 Ti/Si (Ti/Si = 0.01、0.02) ではモノトーンのコントラストのみが観察された。Ti/Si を増加させると不定形のマトリックス中に約 10 nm の粒子が分散した様子が観察された。MS-TiOCl₂ においても低 Ti/Si の場合にはシリカネットワークに Ti が組み込まれた可能性がある。MS-P25 系では全ての試料で不定形のマトリックス中に約 20 nm の粒子が分散している様子が観察された。P25 が上手くシリカマトリックスに分散したことがわかった。

MS-TiOCl₂ 系においても MS-TEOT 系と同様に低 Ti/Si ではシリカネットワークに Ti が組み込まれたと考えられる。そこで、拡散反射 UV-VIS 吸光光度測定を行った。MS および MST の拡散反射 UV-VIS 吸収スペクトルを Fig. 4.3 に、吸収端を Table 4.5 にそれぞれ示す。比較として市販の酸化チタン (P25) を測定した。MS はガラスのため UV 領域でも光を透過し、光の吸収は見られなかったが、Ti の導入によって紫外領域に吸収が見られた。MS-TEOT 系では、Ti/Si = 0.05 のとき吸収端は 344 nm であったが、Ti/Si の増加に伴い吸収端は高波長側にシフトし、Ti/Si = 0.2 では 386 nm であり、市販のアナターゼ粉末と同等であった。これらの結果から MS-TEOT 系では間違いなく Ti が導入されたことが確認され、低 Ti/Si では XRD、TEM より粒子としての析出は見られなかったことから、シリカネットワークに Ti が組み込まれて存在することがわかった。MS-TiOCl₂ 系でも低 Ti/Si で MS-TEOT と同様な傾向が見られた。MS-P25 系では全ての試料で 390 nm 以上に吸収端が見られ、P25 として導入されたことが確認された。

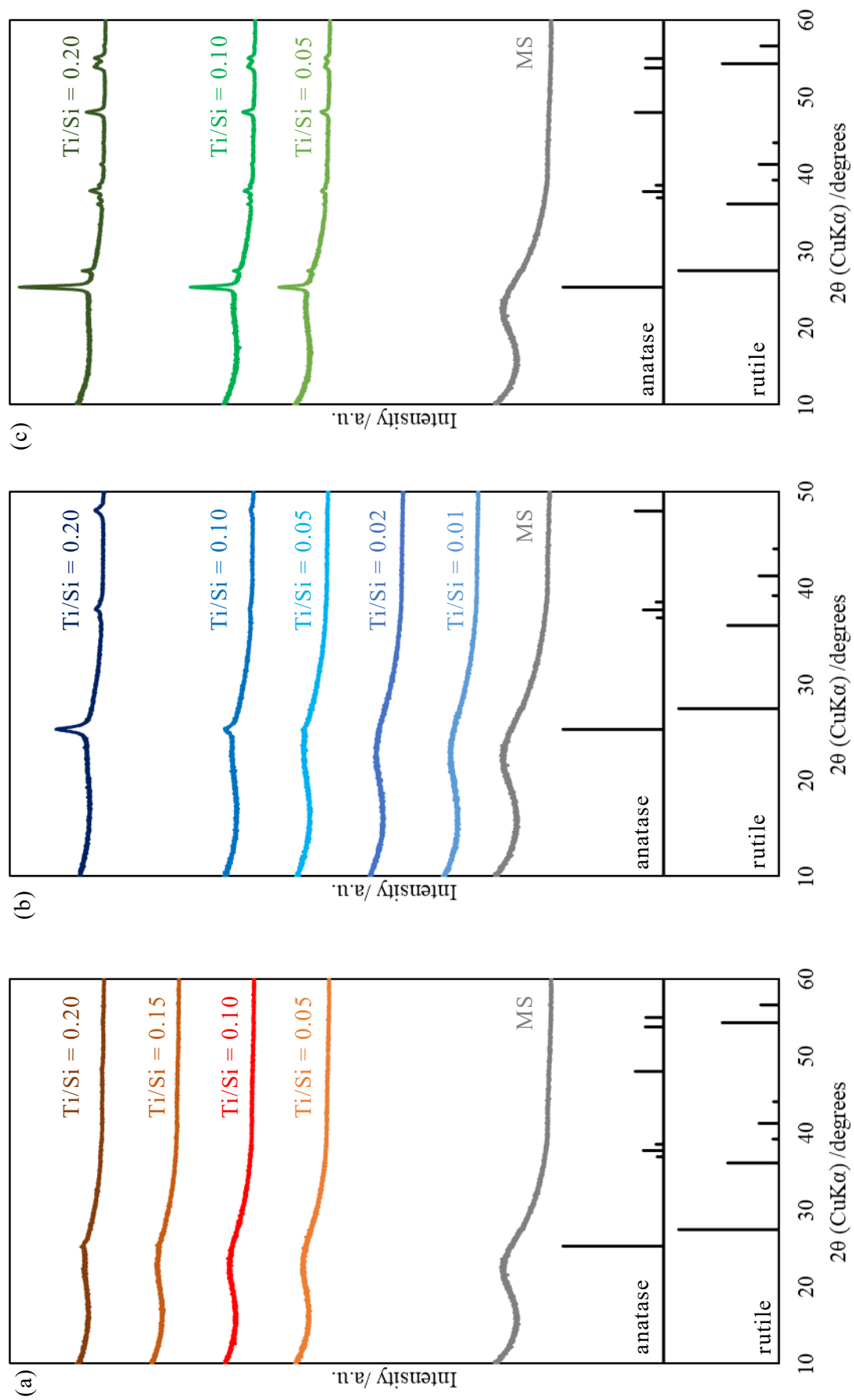


Fig. 4.1 MS および MST の XRD パターン (a)MS-TEOT、(b)MS-TiOCl₂、(c)MS-P25)

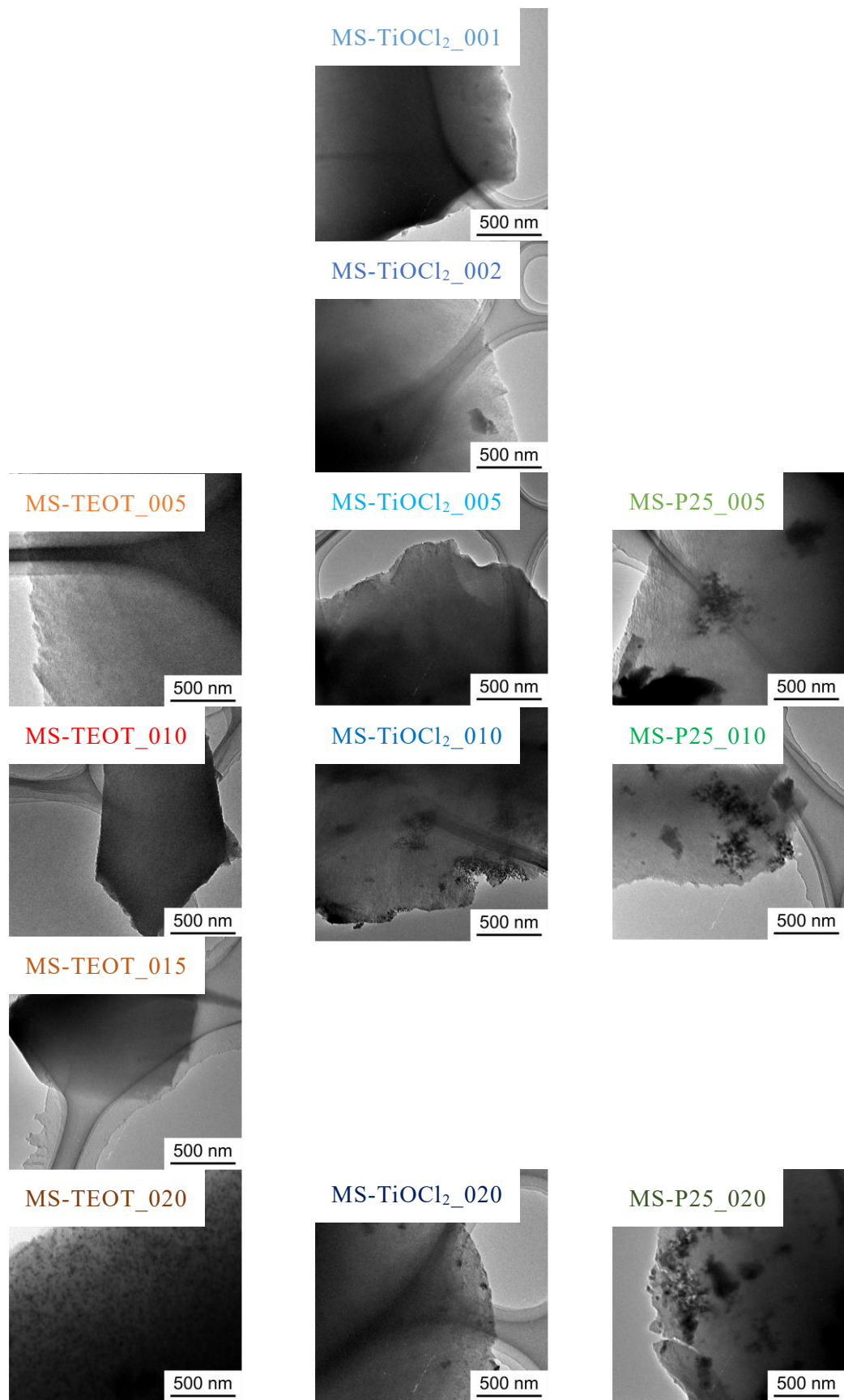


Fig. 4.2 MST の TEM 像

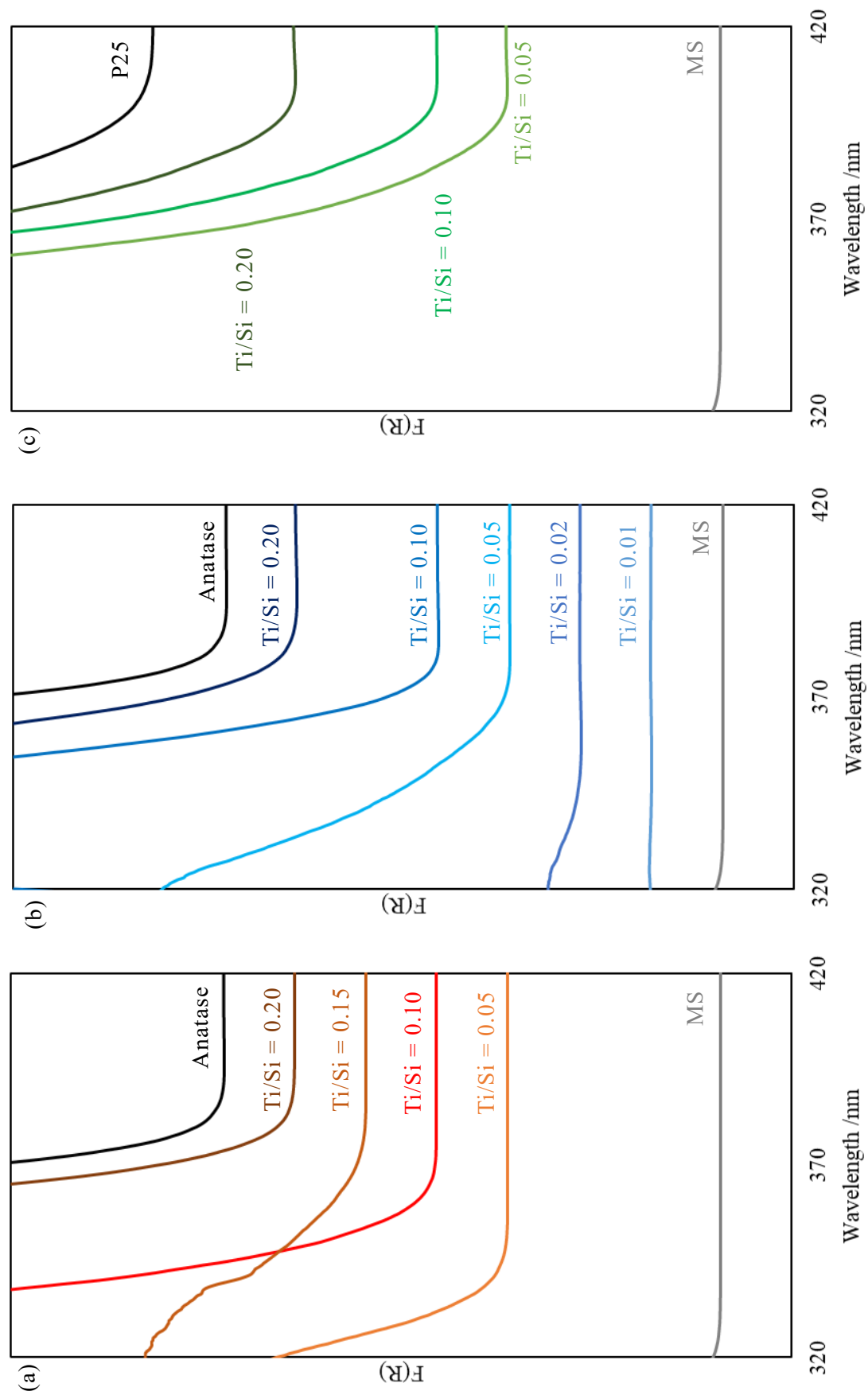


Fig. 4.3 MS および MST の拡散反射 UV-VIS スペクトル ((a)MS-TEOT、(b)MS-TiOCl₂、(c)MS-P25)

Table 4.5 MST の吸収端

サンプル名	吸収端 /nm
MS	-
MS-TEOT_005	344
MS-TEOT_010	366
MS-TEOT_015	371
MS-TEOT_020	386
MS-TiOCl ₂ _001	347
MS-TiOCl ₂ _002	354
MS-TiOCl ₂ _005	370
MS-TiOCl ₂ _010	377
MS-TiOCl ₂ _020	382
MS-P25_005	393
MS-P25_010	396
MS-P25_020	396
Anatase (Ref)	384
P25 (Ref)	400

MST 中の Ti 導入量を確認するため XRF-WDX を行った。MST の仕込み Ti/Si モル比と XRF-WDX により定量した Ti/Si モル比を Table 4.6 に示す。全体的に仕込み比よりも高い結果が得られた。これはゲル化反応時に未反応の TEOS が揮発したためと考えられる。

Table 4.6 MST の Ti/Si モル比

サンプル名	Ti/Si モル比（仕込み）	Ti/Si モル比（WDX）
MS-TEOT_005	0.05	0.063
MS-TEOT_010	0.10	0.103
MS-TEOT_015	0.15	0.191
MS-TEOT_020	0.20	0.259
MS-TiOCl ₂ _001	0.01	0.013
MS-TiOCl ₂ _002	0.02	0.028
MS-TiOCl ₂ _005	0.05	0.071
MS-TiOCl ₂ _010	0.10	0.143
MS-TiOCl ₂ _020	0.20	0.292
MS-P25_005	0.05	0.070
MS-P25_010	0.10	0.122
MS-P25_020	0.20	0.262

MS および MST の細孔構造を確認するため、 N_2 吸脱着測定を行った。MS および MST の N_2 吸脱着等温線、BJH 細孔径分布を Fig. 4.4、4.5 に、得られた細孔情報と酸性度を Table 4.7 にそれぞれ示す。いずれの試料も IV(b)型の等温線を示し、典型的なメソ孔を有する試料であることが確認された。 $Ti/Si = 0.1$ では吸着等温線、比表面積に大きな差は見られなかったが、いずれの Ti 源を用いて合成した試料においても Ti 量の増加に伴い、比表面積が低下した。MS-TEOT 系では Ti/Si を増加させると細孔径ピークが減少した。第 2 章と同様に TEOT の加水分解を制御するために導入した AcAc の添加によって界面活性剤がミセルを上手く形成できなくなったためと考えられる。MS- $TiOCl_2$ 系でも Ti/Si の増加に伴い細孔径ピークが減少したが、MS-TEOT ほど大きくは減少しなかった。MS-P25 系では Ti/Si の増加に伴い、細孔径ピークは増加する傾向があった。

酸性度は 3 種類 MST で異なる挙動が見られた。MS-TEOT 系では、低 Ti/Si のとき MS よりも高い値を示したが、 $Ti/Si = 0.15$ 以上では酸性度が減少した。MS- $TiOCl_2$ 系では、 Ti/Si と酸性度に相関は見られず、 Ti/Si に関わらず一定の値を示した。MS-P25 系では、Ti の導入に伴い酸性度が減少し、 Ti/Si の増加に伴い減少する傾向があった。MS-TEOT 系の酸性度の増加はシリカネットワークへの Ti の組込みによる酸点の形成によると考えられる。しかしながら、同様にシリカネットワークに Ti が組み込まれた $Ti/Si = 0.15$ では酸性度の向上は見られず、組み込まれた Ti の状態が酸性度に大きく影響すると考えられる。一方で MS- $TiOCl_2$ 系においても低 Ti/Si でシリカネットワークに Ti が組み込まれる構造が示唆されたが、酸性度は向上しなかった。MS- $TiOCl_2$ 系では組み込まれた Ti 量が極少量であるため、試料全体の酸性度としては表れなかったと考えられる。MS-P25 系ではメチルイエローにおいて酸性度を示さない P25 の増加によって酸性度が減少する傾向が見られた。

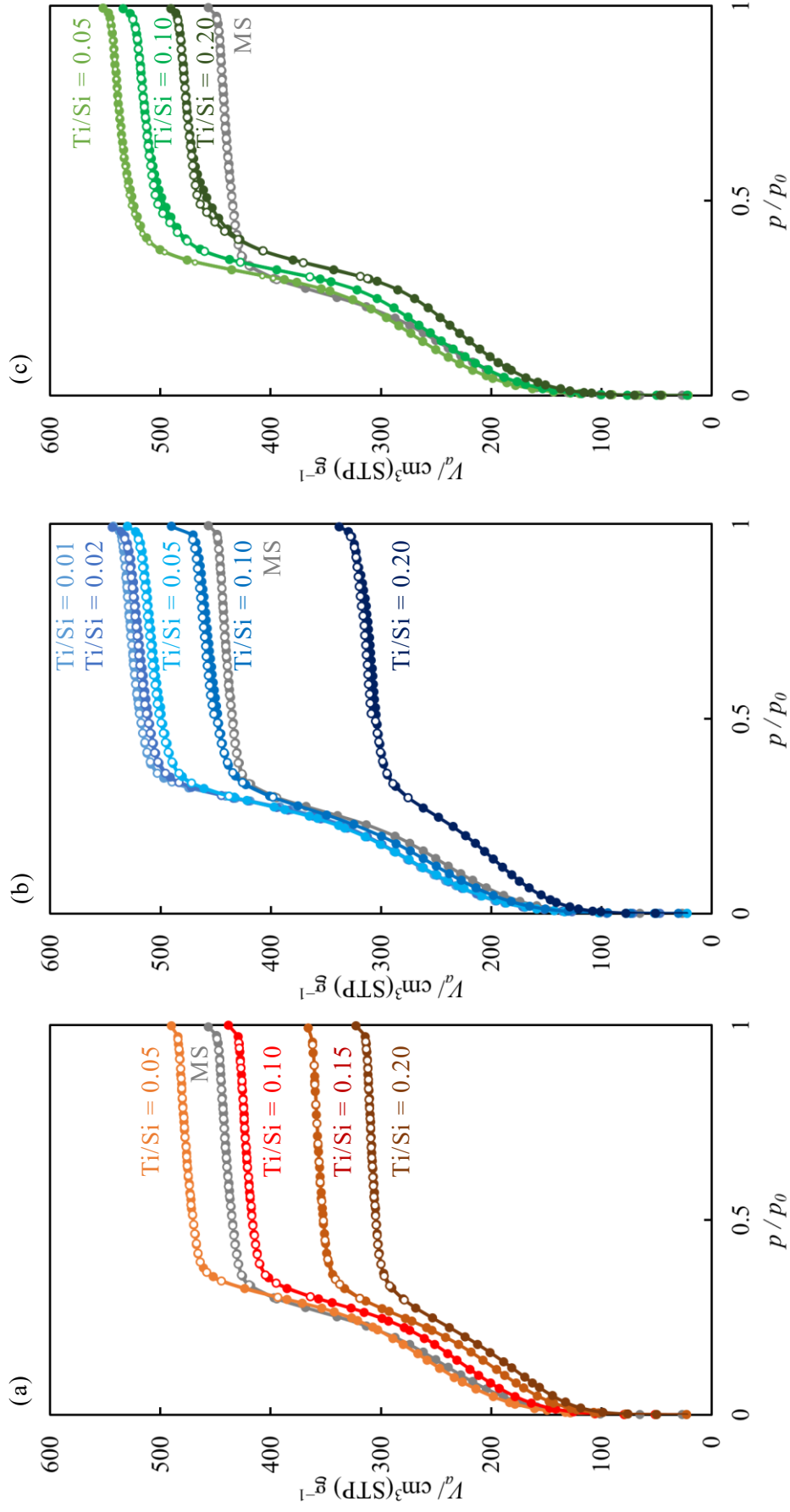


Fig. 4.4 MST の N_2 吸着等温線 ((a)MS-TEOT、(b)MS-TiOCl₂、(c)MS-P25)

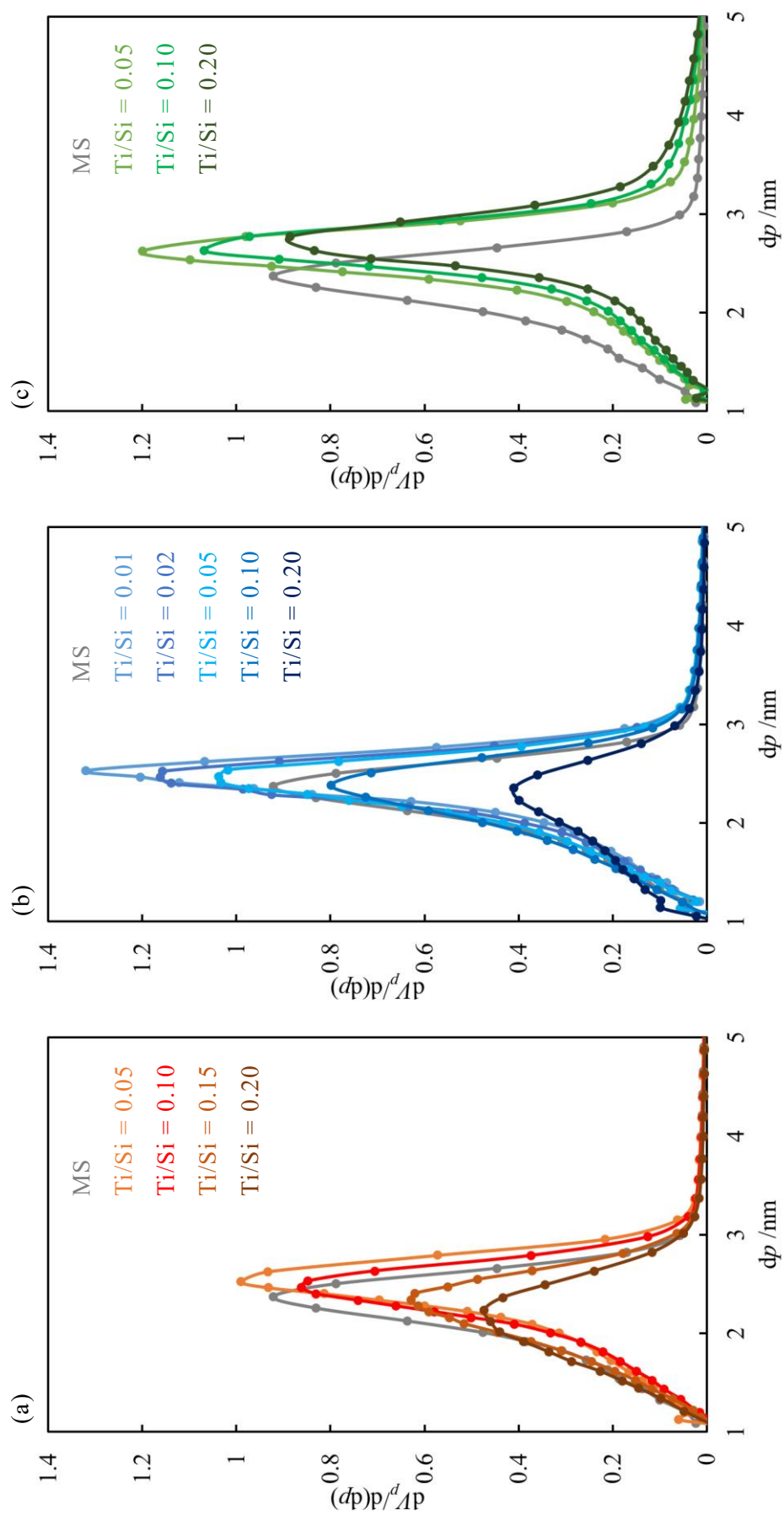


Fig. 4.5 MST の BJH 細孔分布 ((a)MS-TEOT、(b)MS-TiOCl₂、(c)MS-P25)

Table 4.7 MST の細孔情報および酸性度

サンプル名	BET 比表面積 /m ² g ⁻¹	細孔径ピーク /nm	酸性度 /mmol g ⁻¹
MS	1050	2.37	4.13
MS-TEOT_005	1110	2.52	5.86
MS-TEOT_010	1020	2.46	5.36
MS-TEOT_015	980	2.34	4.03
MS-TEOT_020	890	2.24	3.88
MS-TiOCl ₂ _001	1190	2.53	3.60
MS-TiOCl ₂ _002	1200	2.46	3.35
MS-TiOCl ₂ _005	1190	2.47	3.72
MS-TiOCl ₂ _010	1100	2.38	3.85
MS-TiOCl ₂ _020	840	2.35	3.83
MS-P25_005	1110	2.62	3.41
MS-P25_010	1030	2.63	2.55
MS-P25_020	920	2.77	2.12

本項では Ti 源を変えて 3 種類の MST を合成し、それぞれの特徴について次のように整理した。

• MS-TEOT

TiO₂ の析出がなく、シリカネットワーク中の Ti が存在し高い酸性度を有する試料

• MS-TiOCl₂

導入した Ti の一部はシリカネットワークに組み込まれ、一部はシリカマトリックスに微粒な TiO₂ が高分散した試料

• MS-P25

シリカマトリックスに凝集した P25 が存在した試料

Ti/Si = 0.1 の MST は細孔構造に大きな違いはなく、MST の構造と吸着熱の関係を調査するために有用な試料を作製することができた。また、MS-TiOCl₂ 系においても低 Ti/Si では導入した Ti はシリカネットワークにわずかに組み込まれることが示唆されたが、酸性度の向上には至らなかった。

4.4 ガス吸着測定による表面の考察

4.4.1 蒸気吸脱着測定

本研究では Ti 導入形態を変え、固体酸構造の異なる 3 種類の MST の表面特性を考察するため、蒸気吸脱着測定を行った。MS および MST (Ti/Si=0.1) に対して、吸着質に水を用いて得られた吸着等温線を Fig. 4.6 に示す。吸着質に水を用いたとき、吸着温度を変えて 3 温度で測定を行ったが、本項では吸着温度 25°C の結果を示す。いずれの試料も V 型の吸着等温線を示し、疎水的な表面を持つ試料であることが示唆された。MS では低相対圧で吸着量の増加はほとんどなく、相対圧が 0.55 付近で吸着の立ち上がりが観察された。その後、相対圧 0.6 で吸着量の増加は緩やかになり、相対圧 0.9 で水の吸着量は $750\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ g}^{-1}$ であった。脱着プロセスでは、相対圧 0.4 で急激に吸着量が減少し、ヒステリシスを形成した。これはインク瓶型の細孔の特徴である毛管凝縮に起因している。最終的に相対圧 0.1 でヒステリシスは閉じず、MS 表面から水が完全に脱着しないことが示唆された。MS-TEOT と MS-TiOCl₂ では同様の挙動を示し、低相対圧から緩やかな吸着量の増加が見られ、相対圧 0.4 で吸着の立ち上がりが観察された。その後、相対圧 0.5 で吸着量の応化は緩やかになり、相対圧 0.9 で水の吸着量は $750\text{--}800\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ g}^{-1}$ であった。脱着プロセスでは、MS と同様に相対圧が 0.4 で吸着量が減少したが、減少傾向わずかに緩やかであり、最終的に相対圧 0.1 で MS よりも約 2 倍の水が表面から脱着しないことが示唆された。MS-P25 の吸着プロセスは MS とほとんど同様であったが、低相対圧の吸着量がわずかに高く、相対圧 0.9 では水の吸着量は $850\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ g}^{-1}$ であった。一方で脱着プロセスは相対圧 0.6 から緩やかに吸着量が減少し、ヒステリシスを形成した。

MS-TEOT および MS-TiOCl₂ の試料を用いて Ti/Si の影響を調査した。Ti/Si を変えて測定した水蒸気吸着等温線を Fig. 4.7、4.8 にそれぞれ示す。Ti/Si 比で比較すると MS-TEOT と MS-TiOCl₂ とともに Ti/Si 比の増加に伴い、低相対圧の吸着量は増加したが、高相対圧の吸着量は減少した。

試料の表面特性を議論するため、縦軸を表面積辺りの吸着分子数で示した。低相対圧で見られた試料毎の吸着量の差は大きくなる傾向があった。低相対圧ではクリーンな表面に対する吸着が起こっており、比表面積による規格化によって表面の影響が強く反映されたと考えられる。一方、高相対圧の差は小さくなる傾向があった。高相対圧では試料表面および細孔内は水で占められた状態である。したがって、表面積の影響は小さくなり細孔容量や外部表面積に起因した結果が得られたと考えられる。これらの結果から、表面特性を考察する場合、縦軸を表面積辺りの吸着分子数で示して低相対圧でデータを確認し、吸着能力（吸着量）を考察する場合、縦軸を吸着量で示して高相対圧でデータを確認するという使い分けが重要であることがわかった。MS-TEOT および MS-TiOCl₂ では低相対圧での吸着分子数が MS および MS-P25 と比較して多くなり、表面の親水性が向上したことが示唆された。MS-TEOT 系、MS-TiOCl₂ 系ではシリカネットワークに Ti が組み込まれた構造が影響していると考えられる。表

面積辺りの吸着分子数で示されたため、Ti 量が少ないにもかかわらず表面の影響が反映されたと考えられる。

また、吸着分子数から推察すると MS および MS-P25 では表面 1 層目の水分子は $1\text{--}2\text{ molec nm}^{-2}$ であり、水の吸着面積は試料の表面積を 50% も占めていないことが示唆された。本研究のメソポーラスシリカ材料は最終的に 600°C で焼成された試料である。そのため、架橋 O リッチな表面を形成しており、疎水的であると考えられる。一方で MS-TEOT 及び MS-TiOCl₂ の表面 1 層目の水分子は $4\text{--}5\text{ molec nm}^{-2}$ であり、ほぼ最密充填された状態であることが示唆された。

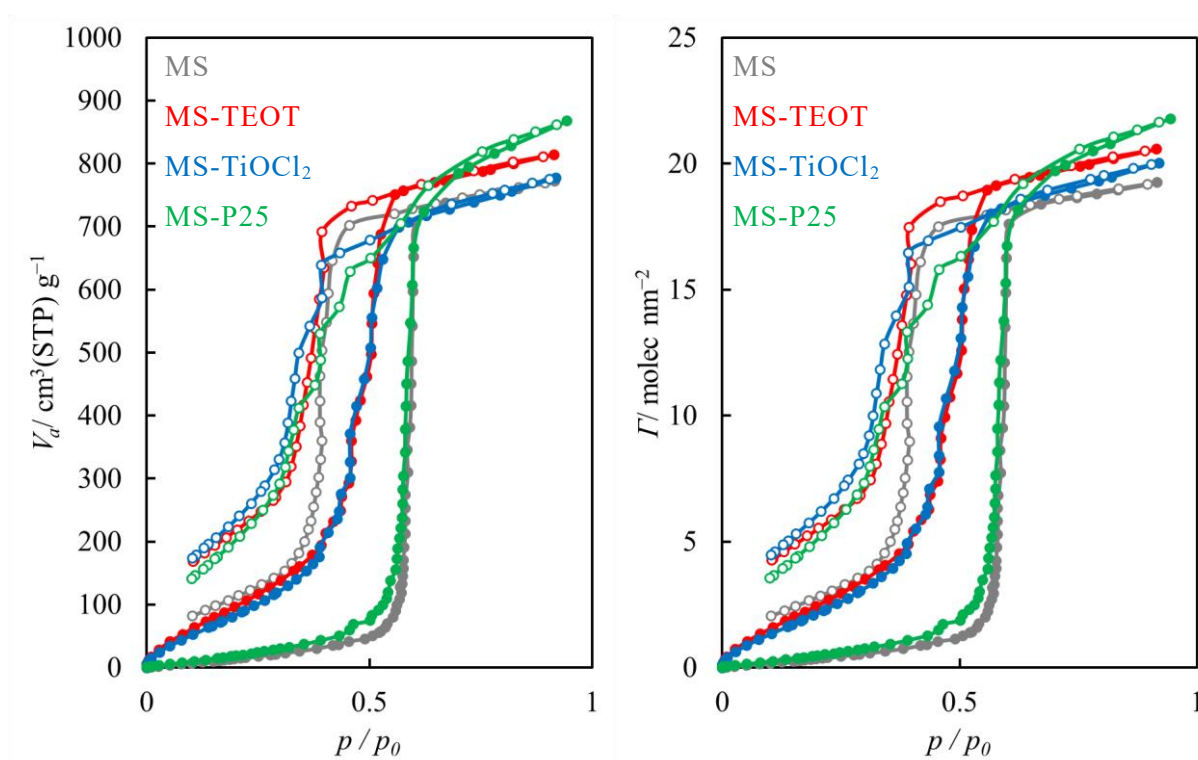


Fig. 4.6 MS および MST の水蒸気吸着等温線（左：重量辺りの吸着体積、右：表面積辺りの分子数）

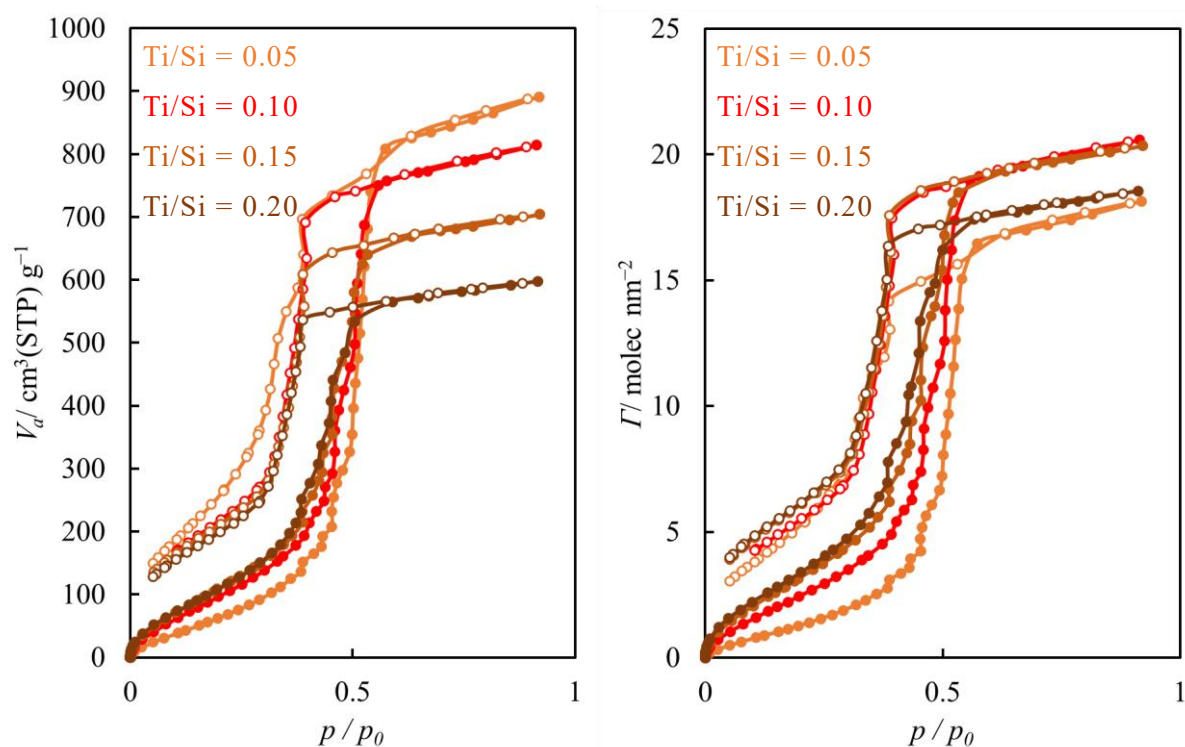


Fig. 4.7 MS-TEOT の水蒸気吸着等温線（左：重量辺りの吸着体積、右：表面積辺りの分子数）

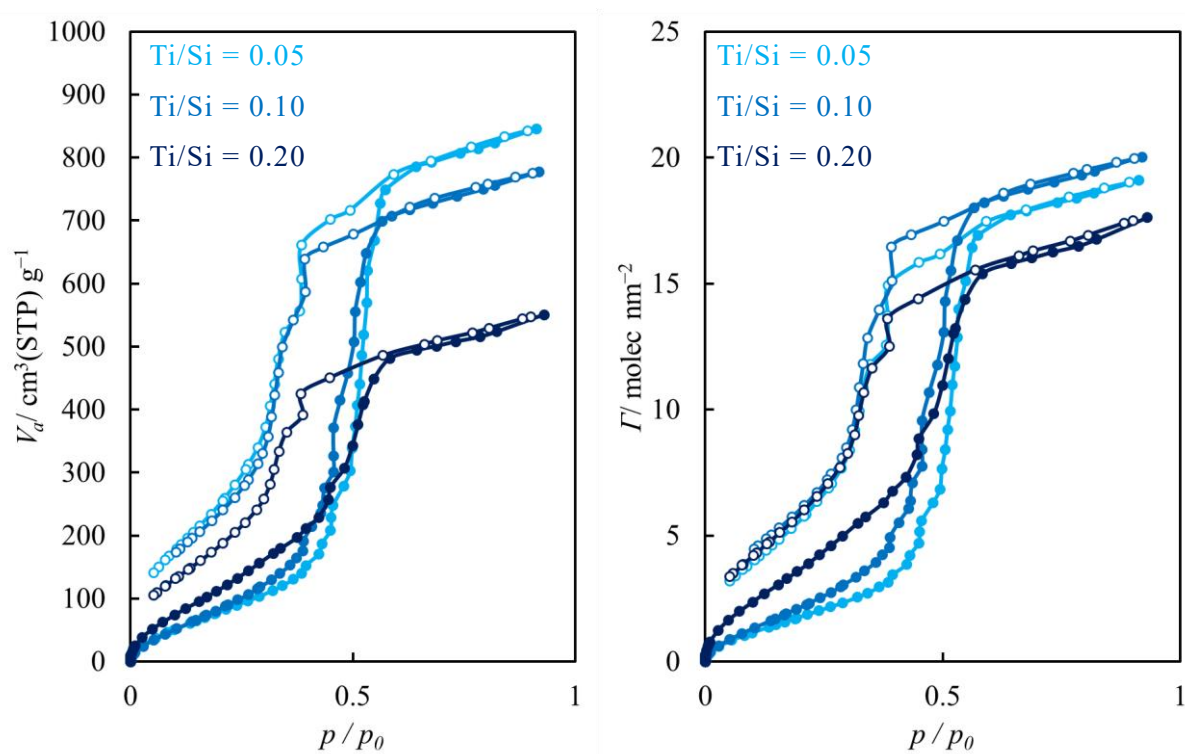


Fig. 4.8 MS-TiOCl₂ の水蒸気吸着等温線（左：重量辺りの吸着体積、右：表面積辺りの分子数）

次に VOC の一つであるトルエンを用いて蒸気吸着測定を行った。本研究では MST の構造の違いによる変化を観察するため、 $\text{Ti/Si} = 0.1$ の試料を用いて測定を行った。MS および MST に対して、吸着質にトルエンを用いて得られた吸着等温線を Fig. 4.9 に示す。吸着等温線はいずれの試料も IV(a)型を示し、ヒステリシスは閉じなかった。いずれの試料も低相対圧で吸着量が増加し、相対圧が 0.1 付近で吸着の立ち上がりが観察され、相対圧 0.2 で吸着量の増加は緩やかになった。低相対圧の吸着分子数に大きな変化は見られなかった。これらの結果から MS および MST のトルエン親和性は、MST の構造によらず変化しないことが示唆された。吸着等温線は N_2 や水と比較して毛管凝縮に起因する吸着が低相対圧側にシフトした。これは、トルエンの吸着断面積 (0.552 nm^2) が N_2 (0.162 nm^2) や水 (0.125 nm^2) よりも大きく、低相対圧でより広く表面を埋めるためと考えられる。同じ相対圧で水とトルエンの吸着分子数を比較すると低相対圧ではトルエンの吸着分子数が多く、高相対圧では水の吸着分子数が多いことが示唆された。実際に試料を使用する環境は湿度 60% ($p/p_0 = 0.6$) 程度を想定しており、この環境では既に水が多量に吸着しており、かつトルエンの水に対する溶解度は 526 mg L^{-1} (25°C) ととても低いいため MS および MST に対してトルエンの吸着は行われにくいことが示唆された。

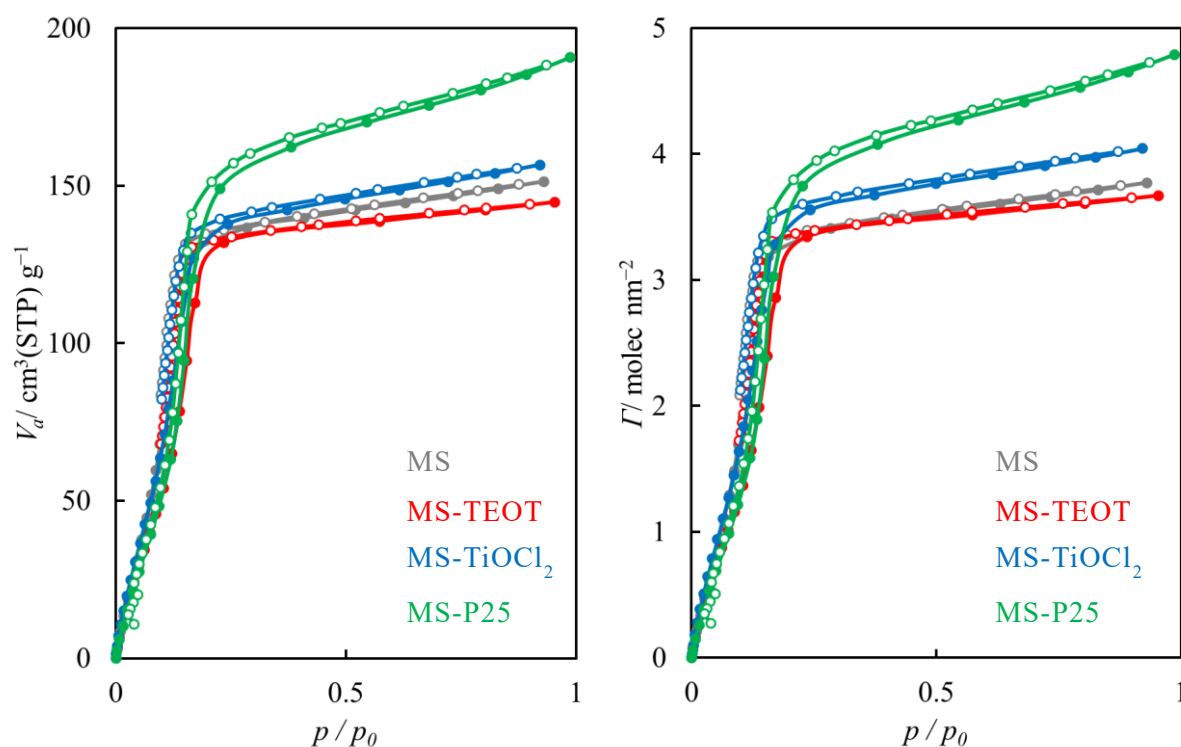


Fig. 4.9 MS および MST のトルエン吸着等温線（左：重量辺りの吸着量、右：表面積辺りの分子数）

次に CH_3CHO を用いて蒸気吸着測定を行った。本研究では Ti 導入形態の違いによる変化を観察するため、 $\text{Ti/Si} = 0.1$ の試料を用いて測定を行った。MS および MST に対して、吸着質に CH_3CHO を用いて得られた吸着等温線を Fig. 4.10 に示す。吸着等温線はいずれの試料も IV(a)型を示し、 CH_3CHO 親和性の高い表面を持っていることが示唆された。MS では CH_3CHO の導入と同時に吸着等温線が立ち上がり、相対圧 0-0.3 で緩やかに吸着量が上昇し、細孔内吸着のため再度吸着の立ち上がりが見られた。相対圧 0.4 で吸着量の増加は緩やかになった。脱着過程では相対圧 0.4 付近で吸着量が大きく減少したが、減少量は吸着枝と比較して緩やかであり、ヒステリシスを形成した。最終的にヒステリシスは閉じず表面から CH_3CHO が完全に脱着しないことが示唆された。一方、MS-TEOT と MS- TiOCl_2 では、同様の挙動を示し、 CH_3CHO 導入時の吸着量が多く、吸着の立ち上がりが相対圧 0.1 付近で確認された。その後、相対圧 0.2 付近で吸着量の増加は緩やかになったが、相対圧 0.4 付近で再度吸着量が増加し、測定が終了しなかった。測定後の試料管を確認すると、試料部に液体が溜まっていた (Fig. 4.11)。MS-P25 の吸脱着プロセスは MS とほとんど同様であった。MS-TEOT 及び MS- TiOCl_2 に対して CH_3CHO 吸着測定を行ったときの圧力トレンドを確認したところ、圧力が平衡に達する時間が長く、さらに測定条件の範囲において圧力が平衡に到達する前に次の CH_3CHO の導入が進んでいることがわかった。MS-TEOT および MS- TiOCl_2 のシリカネットワーク中の Ti が影響したと考えられ、これによって吸着中に CH_3CHO が変性したと考えられる。

同じ相対圧で水と CH_3CHO の吸着分子数を比較すると低相対圧では CH_3CHO の吸着分子数が多く、高相対圧では水の吸着分子数が多いことが示唆された。実際に試料を使用する環境は湿度 60% ($p/p_0 = 0.6$) 程度を想定しており、この環境では既に水が多量に吸着しているため、 CH_3CHO の吸着は行われにくいことが示唆された。しかしながら、第 2 章の結果から CH_3CHO 吸着能は高いことが示された。これらの結果をふまえると気相の CH_3CHO は MS および MST 表面に吸着しているのではなく、試料に吸着した水に溶解していると考えられる。

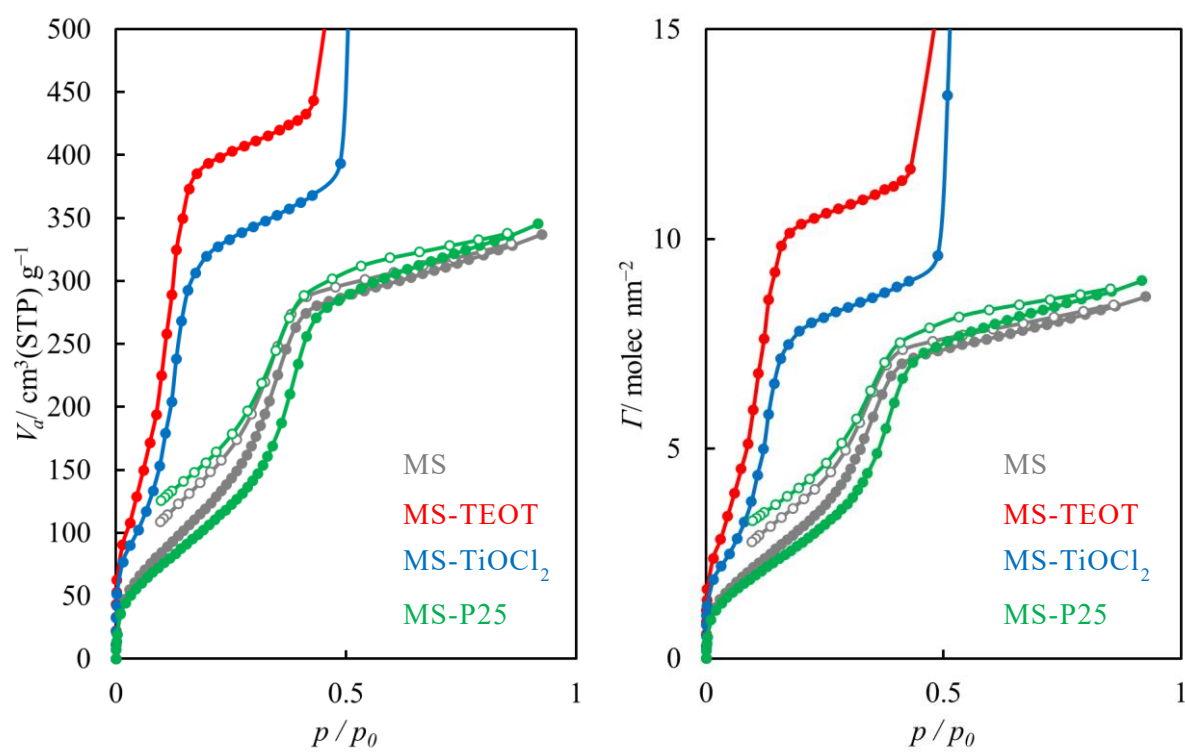


Fig. 4.10 MS および MST の CH_3CHO 吸着等温線（左：重量辺りの吸着量、右：表面積辺りの分子数）



Fig. 4.11 MS-TEOT に対して CH_3CHO 吸着測定した後の試料部写真

MS-TEOT および MS-TiOCl₂ 系では CH₃CHO 吸着が終わらなかったことから CH₃CHO が蒸発しにくい別の物質に変性していると考えた。古川らは CH₃CHO の高重合体の作製に関する研究において、アルミナ触媒に対して CH₃CHO モノマー蒸気を導き、凝縮吸着させるとモノマーの凍結なしに CH₃CHO の高重合体ができたと報告した[4.16]。CH₃CHO は酸触媒によってパラアルデヒドやメタアルデヒドの環状物質になることがわかっているが[4.17]、古川らの研究において調べられた限りではシリカやチタニア触媒で導入した CH₃CHO には変化がなかったと報告された。また、固体表面構造と重合量の関係は示されておらず、アルミナ上で高重合体を得られた理由は示されていない。そこで MS-TEOT および MS-TiOCl₂ に対して CH₃CHO の吸着測定を行った後に得られた液体 (Fig. 4.11) が何であるかを調べるために ¹H-NMR 及び ¹³C-NMR を行った。吸着前後の液体の ¹H-NMR 及び ¹³C-NMR スペクトルを Fig. 4.12 に示す。試薬原液の CH₃CHO の ¹³C-NMR では 33、206 ppm に特徴的なピークが見られた。これらは CH₃-及び CHO-をそれぞれ示し、液体の大部分が純粋な CH₃CHO で構成されていることが確認された。一方で、吸着測定後に得られた液体の ¹³C-NMR スペクトルからは試薬原液の CH₃CHO で見られたピークに加え、20、102 ppm に特徴的なピークが見られた。これは -CH₂- および環状化合物 (O-C-O) を示すピークであり、パラアルデヒドやメタアルデヒドの形成が示唆された。本研究では、明確な物質の特定に至らなかったが、合成した MST (特に MS-TEOT および MS-TiOCl₂) は室温で CH₃CHO を重合できるほど強い触媒であることが示唆された。また、第 2 章で行った光触媒試験においてこれらの環状化合物の存在は示唆されていない。これらの結果は光触媒試験中に CH₃CHO は試料表面に吸着しているのではなく、試料に吸着した水に溶け込んでいる可能性と一致する。さらに、CH₃CHO の光分解において中間生成物として酢酸の存在が多数報告されているが[4.18, 4.19]、その他の中間生成物についてはあまり報告されていない。今後 CH₃CHO の光分解を理解するために重要な情報を得られたと考えられる。

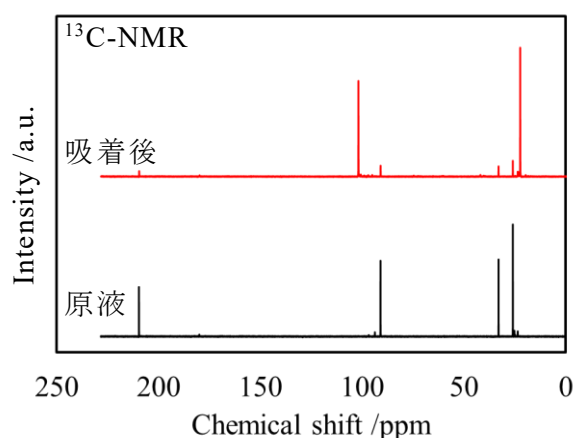


Fig. 4.12 CH₃CHO および MS-TEOT に対して CH₃CHO 吸着測定後に得られた液体の ¹³C-NMR スペクトル

4.4.2 等量微分吸着熱

MST 構造の変化が吸着能に与える影響を調査するために、水蒸気吸着等温線から Clausius-Clapeyron 式を用いて各試料における水の等量微分吸着熱を算出した。等量微分吸着熱を算出するために、15、25、35°C で水蒸気吸着測定を行った。吸着等温線の関係が平行であるとき (Fig. 4.13)、算出される等量微分吸着熱に信頼性があると判断できる。MS および MST の等量微分吸着熱を Fig. 4.14 に示す。吸着層の厚み θ は水蒸気吸着等温線の縦軸 V_a から水の単分子層吸着量で割って表示した。 $\theta = 1$ は試料表面が水分子 1 層で完全に覆われていることを示す。単分子層吸着量は BET プロットによって算出した。BET プロットにおいて広範囲での直線性は得られなかったため、吸着等温線から吸着の立ち上がりが見られる部分を相対圧範囲として算出した。MS の等量微分吸着熱は $\theta < 1$ で水の凝縮熱である 44 kJ mol^{-1} より低い値であり、 $\theta > 1$ では 44 kJ mol^{-1} で安定した。これは、試料に真空状態から水分子が導入されたとき MS 表面に水分子は吸着しにくく、水分子 1 層が吸着した後は MS 表面に水分子が凝縮していくことを示す。また、吸着熱は水が試料表面を覆う前に 44 kJ mol^{-1} に達した。これは吸着した水を起点として吸着が進むためと考えられる。

一方で、MST の吸着熱はいずれも $\theta < 1$ で水の凝縮熱より高い値であり、MST が水分子を吸着しやすい表面を持つことが示唆された。特に、MS-TEOT では吸着熱が大きく、シリカ骨格に Ti が組み込まれた構造が影響したと考えられる。また、 $\theta = 1$ に向かう傾きは MS-TEOT > MS-TiOCl₂ $\approx$ MS-P25 の順に高かった。MS-TEOT 表面は水で覆われた方が安定な表面、つまり、高い吸着能を持つことが示唆された。 $\theta > 1$ において MS-P25 では吸着熱が 44 kJ mol^{-1} で安定し、MS と同様に単に表面で水分子同士が凝縮したと示唆されたが、MS-TEOT および MS-TiOCl₂ では 46 kJ mol^{-1} を示し、シリカ骨格に Ti が組み込まれた表面では水分子同士の凝縮によりも強い力で水が表面に束縛されていることが示唆された。酸性度の結果では得られなかった構造との一致が見られており、VOC の吸着を議論する上で重要な情報と考えられる。また、吸着量の増加に伴う吸着熱の推移は MS、MS-P25 では緩やかであったのに対し、MS-TEOT、MS-TiOCl₂ では大きなゆらぎを伴っていた。このゆらぎの間隔は規則的であり、試料表面の原子レベルの不均一性を反映している可能性がある。

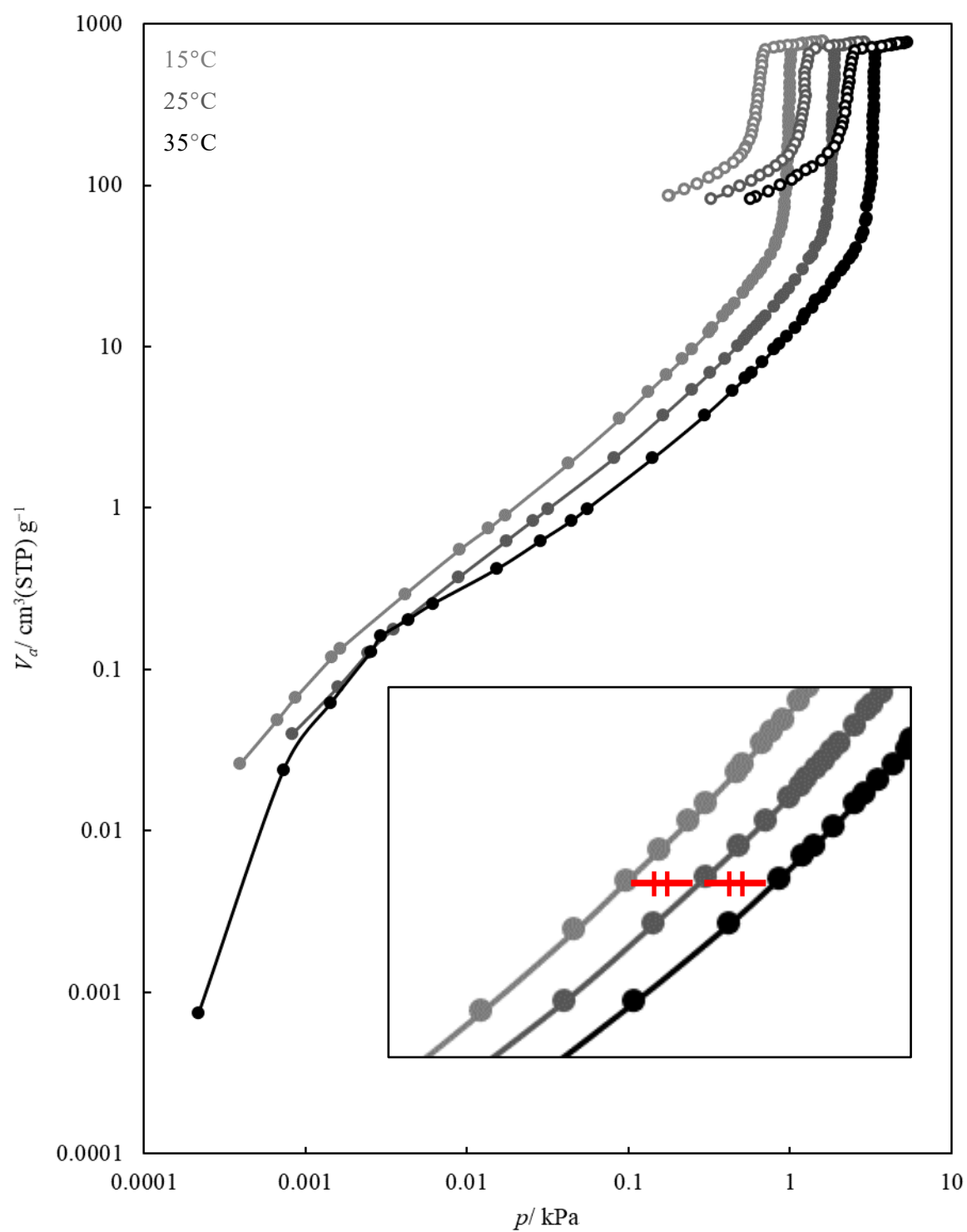


Fig. 4.13 等量微分吸着熱信頼性判断基準 (MS)

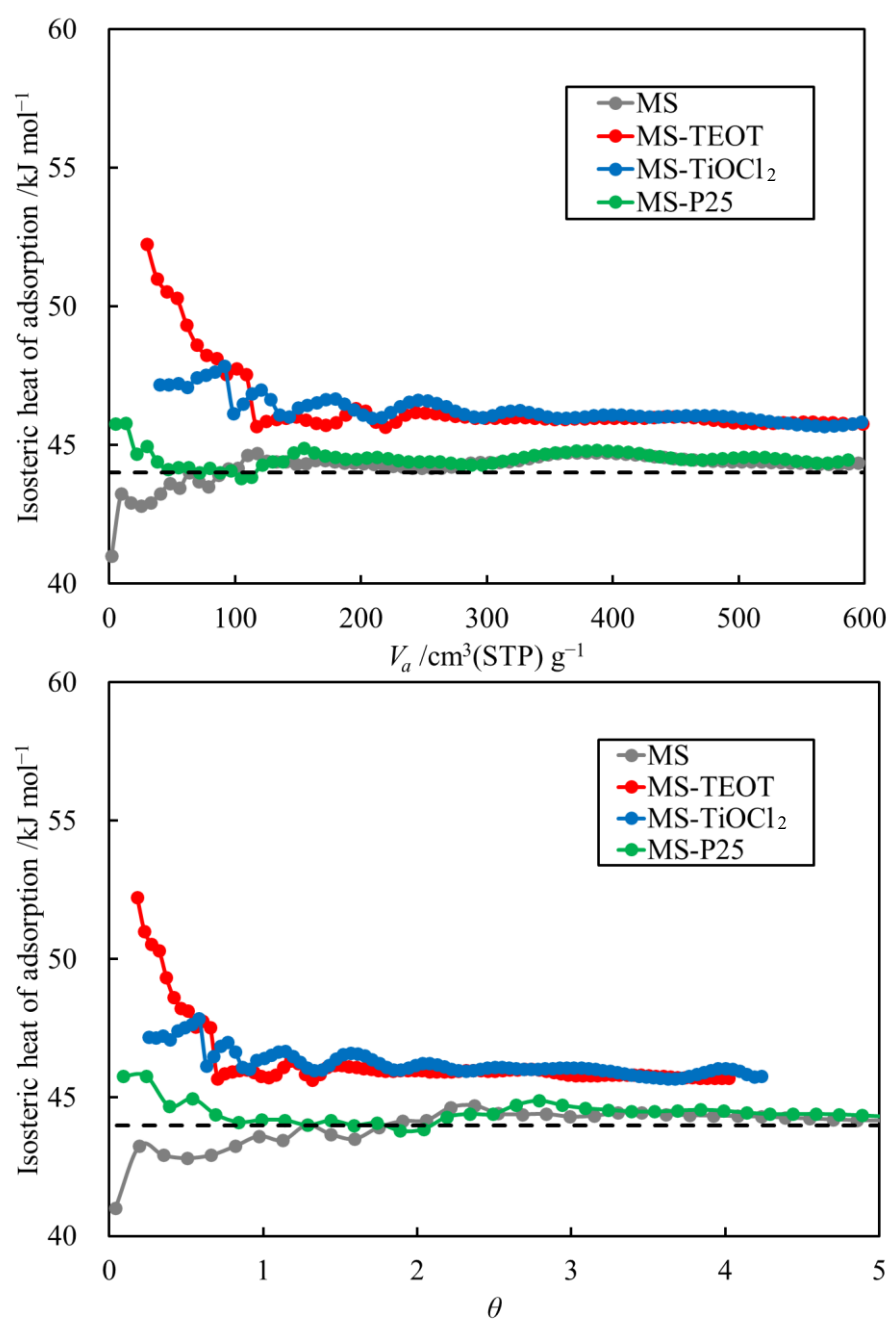


Fig. 4.14 MS および MST の等量微分吸着熱（上：吸着辺り、下：吸着層辺り）

MS-TEOT および MS-TiOCl₂ に対して Ti/Si を変えて合成した試料について等量微分吸着熱を算出した。MS-TEOT_0.05 では MS-TEOT および MS-TiOCl₂ の等量微分吸着熱を Fig. 4.15、4.16 にそれぞれ示す。

MS-TEOT の吸着熱はいずれも $\theta < 1$ で水の凝縮熱より高い値であり、 θ に近づくにつれて吸着熱は減少し、 $\theta > 1$ でも水の凝縮熱より高い値で安定した。Ti/Si の増加に伴い、全体的に吸着熱は増加したが、Ti/Si = 0.15 で吸着熱の増加は収まり、Ti/Si = 0.2 では Ti/Si = 0.15 と同じ吸着熱推移を示した。構造解析の結果から、MS-TEOT では Ti/Si = 0.15 と Ti/Si = 0.20 の間で導入した Ti が TiO₂ として析出してくることがわかっており、TiO₂ の析出に起因していると考えられる。つまり、MS-TEOT では Ti の導入に伴いシリカ骨格に Ti が組み込まれ、それによって水蒸気吸着熱が増加したが、Ti 量の増加に伴いシリカ骨格に Ti として組み込まれることが難しくなり TiO₂ として析出した。TiO₂ として析出するまでに要した Ti はシリカ骨格に組み込まれているため、高い吸着熱を維持したと考えられる。これは酸性度では見られなかった構造との一致であり、シリカネットワークに組み込まれた Ti 量が多いほど吸着熱が高くなると考えられる。

一方で MS-TiOCl₂ では Ti/Si=0.05-0.10 まで吸着熱は全体的に増加し、MS-TEOT と同様の傾向が見られた。しかしながら、Ti/Si = 0.20 では $\theta < 1$ のときの吸着熱は増加したものの、 $\theta > 1$ では一定値で安定せず吸着熱が下がり続けた。構造解析の結果から、MS-TiOCl₂ においても低 Ti/Si の場合にシリカネットワークに組み込まれた Ti の存在が示唆されており、MS-TEOT と同様にシリカネットワーク中の Ti 量の増加によって吸着熱が高くなった可能性がある。しかしながら、MS-TiOCl₂ では Ti/Si = 0.05 以上でも TiO₂ が析出しており、シリカネットワーク中の Ti の存在を明確に示すことはできなかった。特に $\theta > 1$ では MS-TEOT よりも組み込まれた Ti 量は少ないあるいは組み込まれた Ti は存在しないにもかかわらず、同等な吸着熱の高さを示した。Ti 量以外にも影響する要因があると考えられるが、本研究では明らかにすることができなかった。また、Ti/Si = 0.20 で吸着熱が下がり続けた理由は、細孔容量の減少のためと考えられる。MS-TEOT においても高 Ti/Si ではわずかに減少傾向が見られた。水蒸気吸着等温線 (Fig. 4.8) を見ると細孔吸着は 0.4-0.55 と Ti/Si を変えてもほぼ同じであったことから単純な細孔容量の減少のためと考えられる。また、多層吸着の領域 ($p/p_0 \geq 0.6$) では異なる吸着温度で測定した水蒸気吸着等温線の平行関係が得られず、吸着熱を算出できなかったが、全ての試料で最終的には 44 kJ mol⁻¹ に安定する可能性が高いと考えられる。

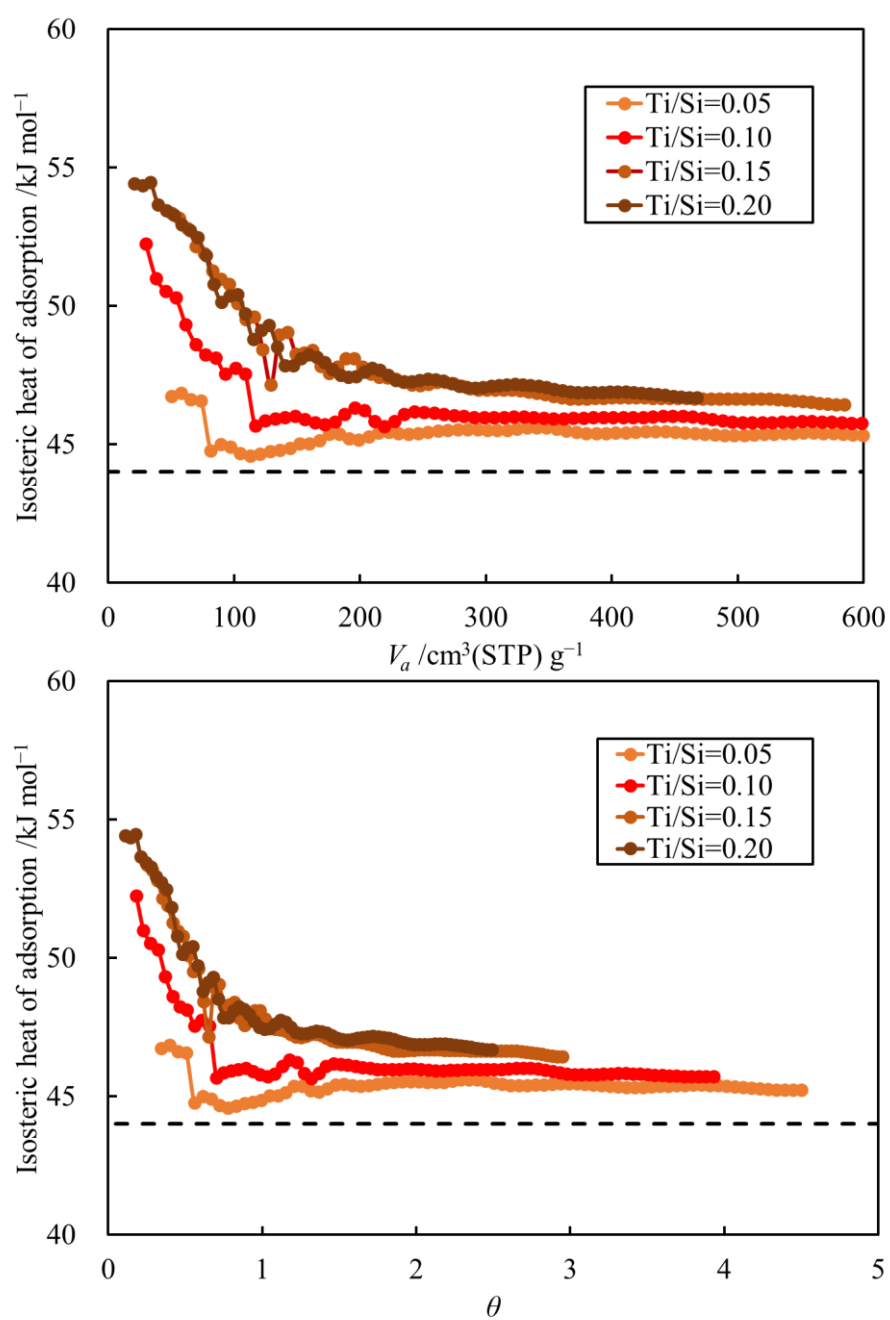


Fig. 4.15 MS-TEOT の等量微分吸着熱（上：吸着辺り、下：吸着層辺り）

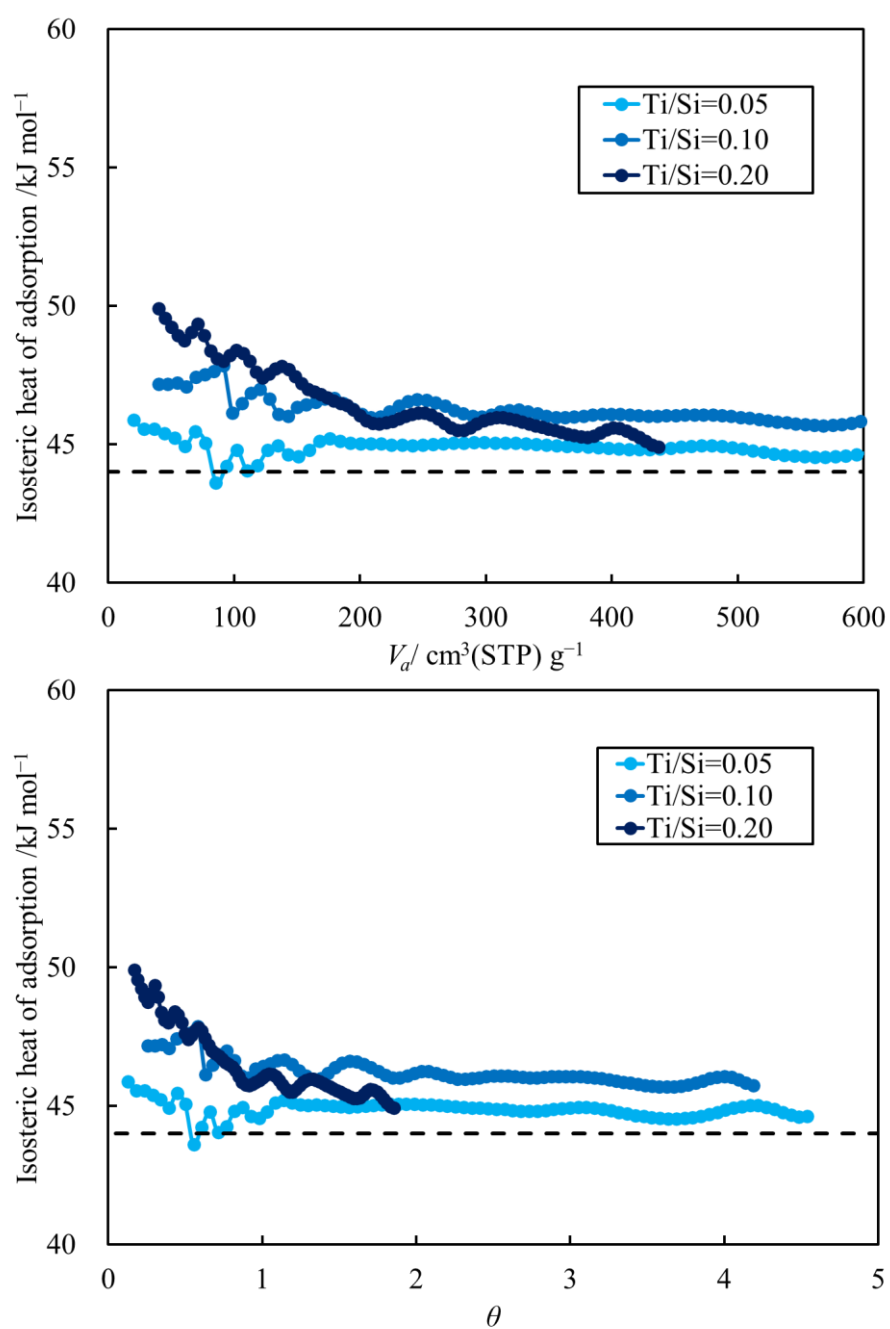


Fig. 4.16 MS-TiOCl₂ の等量微分吸着熱（上：吸着辺り、下：吸着層辺り）

4.4.3 水蒸気吸着測定の実験的再現性

水蒸気吸着等温線の繰り返し再現性確認および測定時間の短縮検討のため、一度水蒸気吸着測定を行った試料を再前処理し、水蒸気吸着測定を行った。試料は MS-TEOT_010 を用い、吸着温度による等温線の変化はほとんどなかったことから吸着温度は変えて測定を行った。MS-TEOT_010 に対して水蒸気吸着測定を繰り返し行って得られた水蒸気吸着等温線を Fig. 4.17 に示す。水蒸気吸着測定を繰り返すと、低相対圧の吸着分子数が増加し、吸着の立ち上がりが増加し、全細孔容量が減少した。このことから、水蒸気吸着によって試料表面の親水性が増加すること、細孔が小さくなったこと、細孔が破壊されたことが示唆された。2-6 回目では低相対圧の吸着分子数、吸着の立ち上がりに大きな変化は見られなかったが、測定を繰り返す度に全細孔容量は減少した。稲垣らはメソポーラスシリカ (FSM-16) において水蒸気吸着測定を行い、水が試料に吸着するとき FSM-16 表面が親水化したと報告した[4.20]。一方で、一般的に試料の吸着等温線は細孔サイズの減少によっても低相対圧側にシフトする。水が試料に吸着し、-O-表面が-OH 表面になると細孔サイズが減少することが考えられるため、水吸着後の試料の N_2 吸着測定を行った。

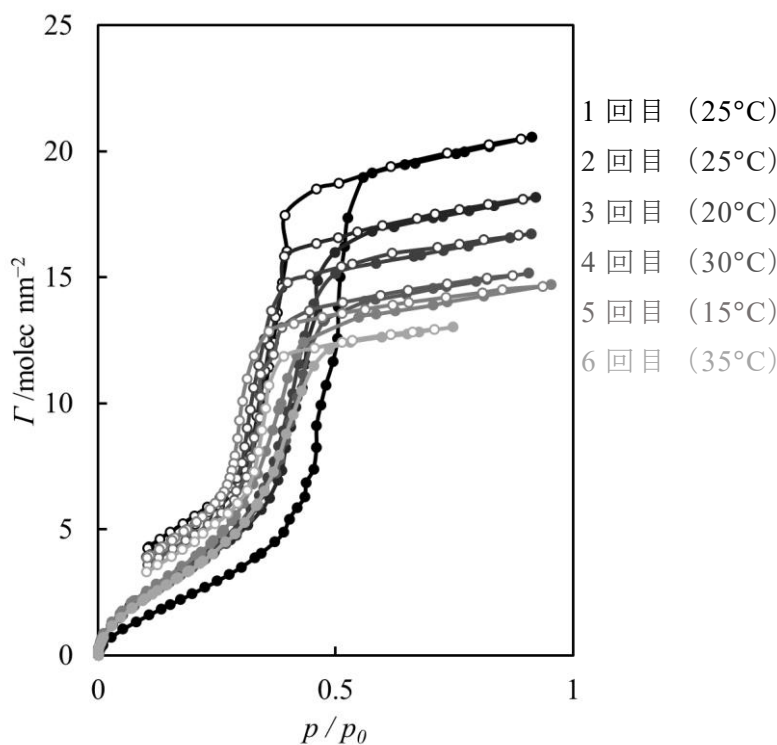


Fig. 4.17 MS-TEOT_010 の等量微分吸着熱（等温線再現性確認）

細孔の変化を確認するため、合成後の試料に対して水を浸漬させることにより親水化処理を行った試料を用いて水浸漬の有無による細孔構造の変化を調査した。MS-TEOT_010（水浸漬有無）の N_2 吸着等温線と BJH 細孔分布を Fig. 4.18 に示す。水浸漬有では水浸漬無と比較して、細孔径ピークおよび細孔容量が減少した。このことから、試料に水を吸着させると細孔が変化することが確認された。合成した MST に対して水吸着を行ったときの解離吸着による表面変化のイメージを Fig. 4.19 に示す。一般的に、金属酸化物表面では架橋 O と OH 基が混在している (Fig. 4.19 (a))。水が試料表面に接触すると解離吸着が起これ、 $-O-$ から OH 基が形成される (Fig. 4.19 (b)) [4.21]。OH 基は親水性の官能基であり、初期の吸着分子数の増加したと考えられる。また、OH 基の生成によって細孔と認識されていた領域が物理的に狭くなり (Fig. 4.19 (c))、細孔が小さくなったと考えられる。

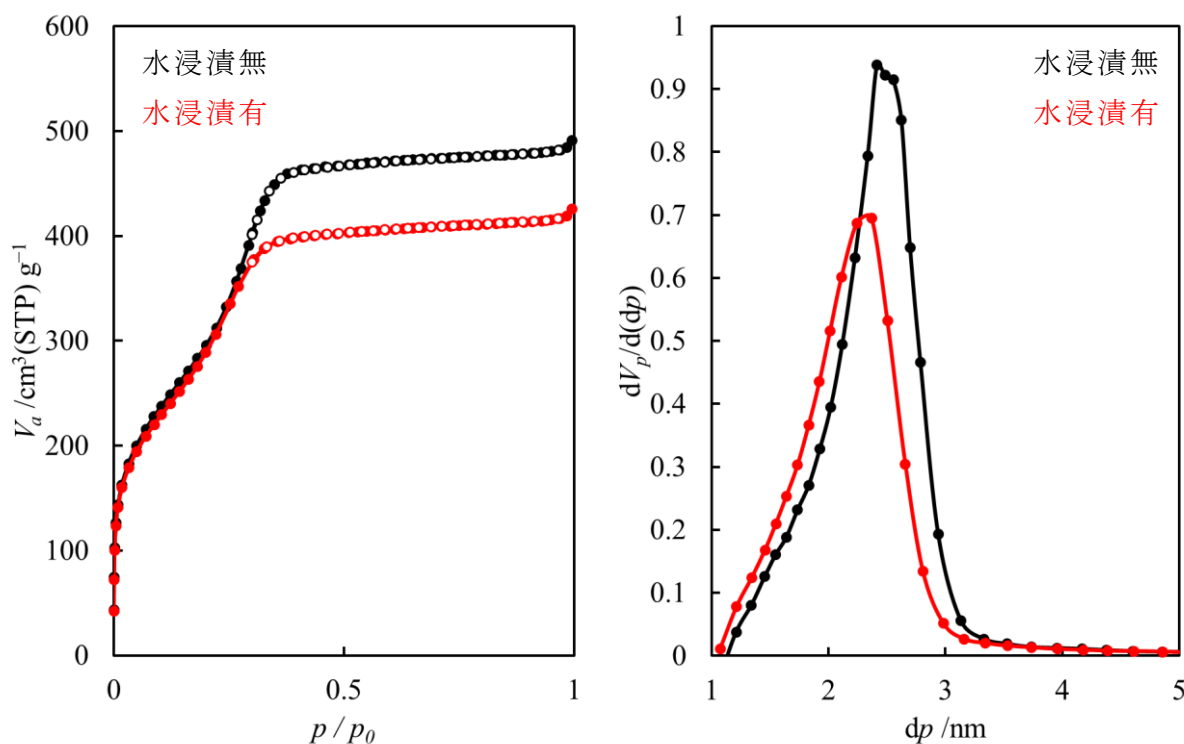
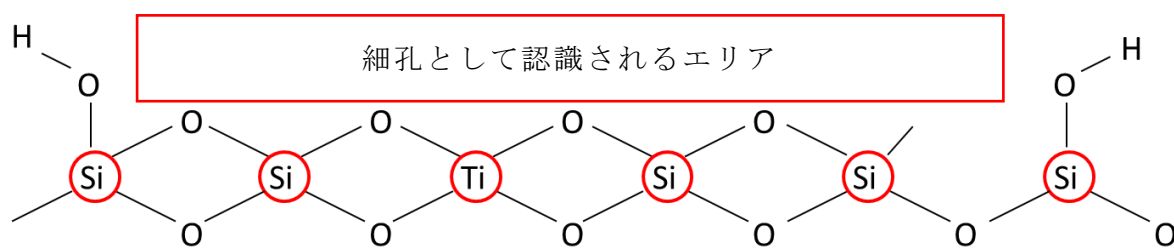
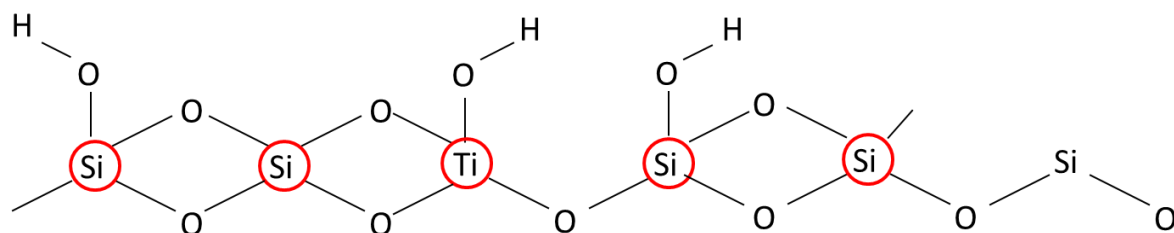


Fig. 4.18 MS-TEOT_010 の等量微分吸着熱（水浸漬有無の変化）

(a) 合成直後の MST (-O-リッチな表面)



(b) 水吸着時の MST (水が解離吸着)



(c) 水吸着後の MST (OH リッチな表面)

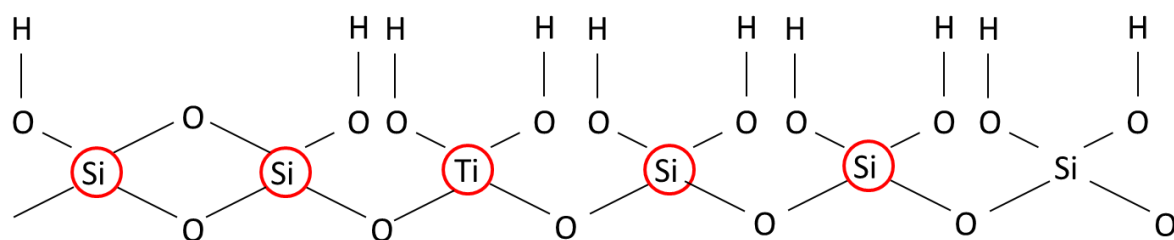


Fig. 4.19 MST 表面の水吸着のイメージ図

4.5 CH₃CHO 吸着・光分解特性と吸着熱の関係

前項では水蒸気等量微分吸着熱測定を行い、Ti 導入形態と吸着熱の関係について調査した。シリカネットワーク中の Ti を持つ MST は高い吸着熱を示すことが示され、試料最表面だけではなく 2,3 層目の水に対しても高い吸着熱を示した。特に MS-TiOCl₂ では、構造解析により低 Ti/Si のときにシリカネットワークに Ti が組み込まれた構造を持つことが示唆されたが、酸性度の向上は見られなかった。一方で吸着熱は増加し、シリカネットワークに Ti を組み込んだ試料の特性を示す指標となり得ることが示された。また、水蒸気、トルエン、CH₃CHO の吸着等温線から試料最表面ではトルエンや CH₃CHO の方が吸着しやすいことが示唆されたが、吸着剤や光触媒としての利用を想定している実環境 ($p/p_0 = 0.6$ つまり湿度 60%程度) では水の方が吸着しやすいことが示唆され、CH₃CHO は試料表面の水に溶解込むようにして吸着していると考えられる。これらの結果から、水蒸気吸着熱が VOC 吸着を議論するための指標となり得ると考えられる。そこで MS と Ti/Si = 0.1 の MST の結果を用いて酸性度および第 2 章で得られた触媒能評価の結果と合わせて議論した。

MS および MST (Ti/Si = 0.1) の等量微分吸着熱 ($\theta = 1$) と酸性度、第 2 章で得られた暗所下での CH₃CHO 吸着量 (初期濃度: 400 ppm) を Fig. 4.20 に示す。吸着熱と酸性度に相関は見られなかった。しかしながら、吸着熱は CH₃CHO 吸着量と相関が見られた。第 2 章で行った暗所下での CH₃CHO 吸着試験では水分が多量に含まれており、試料表面が水に覆われていると考えられる。吸着熱 ($\theta = 1$) は試料表面が水分子 1 層で覆われた環境の吸着熱であることから、MS および MST への CH₃CHO の吸着には水の吸着が大きく影響し、水の吸着熱 ($\theta = 1$) によって VOC の吸着能を定量化できることが明らかとなった。水を強く吸着する力を有する試料において水に溶解込む VOC の吸着が相対的に高くなると考えられる。

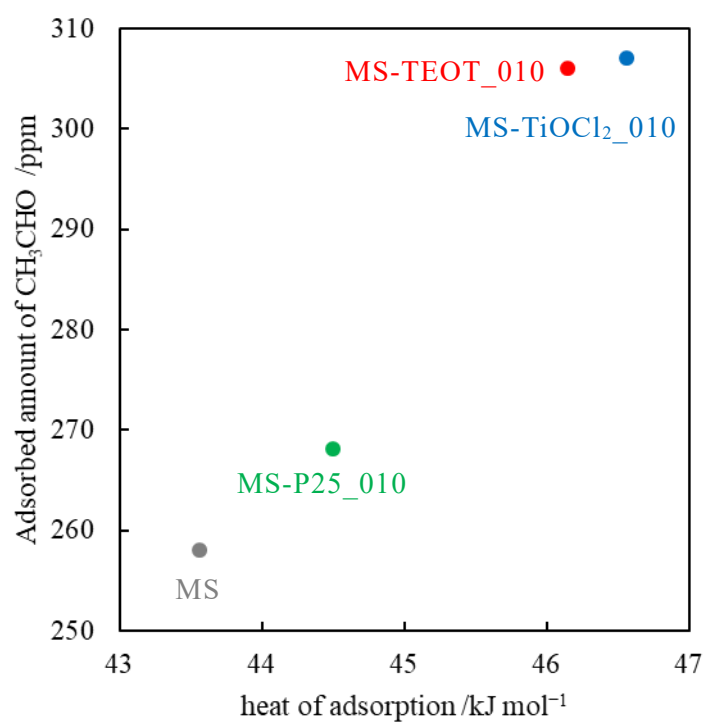
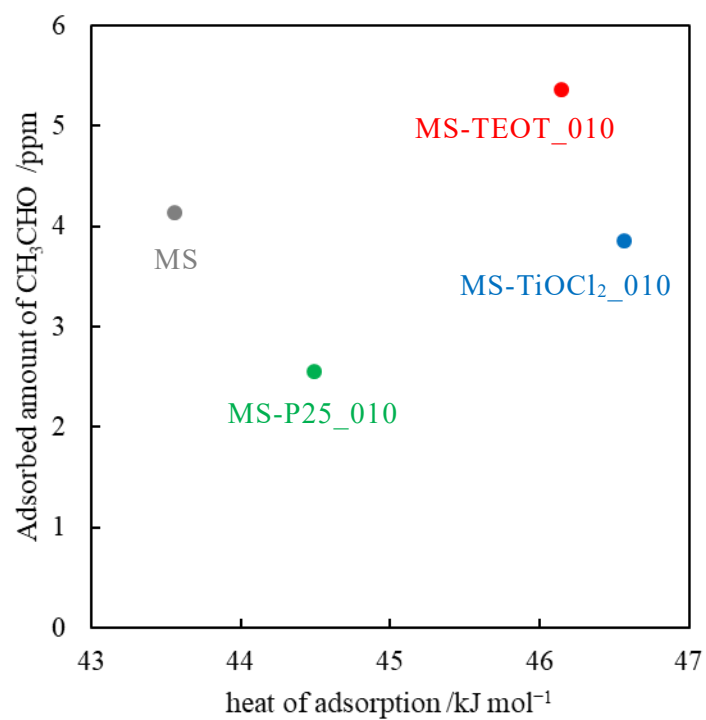


Fig. 4.20 MS および MST (Ti/Si = 0.1) の吸着熱と酸性度、CH₃CHO 吸着量の関係

4.6 本章のまとめ

本章では MST の吸着能の定量化および MST の構造が吸着能にどのように影響を与えるかについて蒸気吸着測定を行い、等量微分吸着熱測定を行った。

水、トルエンおよび CH_3CHO に対する吸着測定の結果から、MS や MST 表面は疎水性を示し、トルエンや CH_3CHO に対しては親和性が高い表面を持つことが示された。吸着・光触媒としての使用条件下 ($p/p_0=0.6$ 付近) においては、水の吸着量が高くトルエンや CH_3CHO は試料の表面には吸着しにくいと考えられる。実環境において CH_3CHO は高い吸着能を示したことから、 CH_3CHO は MS および MST に吸着した水に溶け込んでいる可能性がある。

MS および MST に対して異なる温度で水蒸気吸着測定を行うことで吸着量に対する等量微分吸着熱の変化を得ることができた。Ti を導入しない MS は疎水的な表面を有し、試料の最表面では水を吸着しにくいことがわかった。Ti を導入すると試料最表面では Ti の導入形態によらず、吸着熱が向上しより水を引き付けることが明らかとなった。特にシリカネットワークに Ti が組み込まれた試料では吸着熱の増加が大きく、水が多層吸着した領域でも高い吸着熱を示した。シリカネットワーク中の Ti 量を増加させると吸着熱が向上することがわかった。合成した MST は一度水を吸着させると表面が親水化されより水を引き付けると考えられる。

本章の結果からシリカネットワーク中の Ti 量の増加に伴う吸着熱の増加が見られた。これは酸性度測定では見られなかった傾向である。多層領域における吸着熱は酸性度と相関しなかったが、VOC である CH_3CHO 吸着量とは相関を示し、VOC の吸着能を予測する指標となることを見出した。

第 4 章 APPENDIX

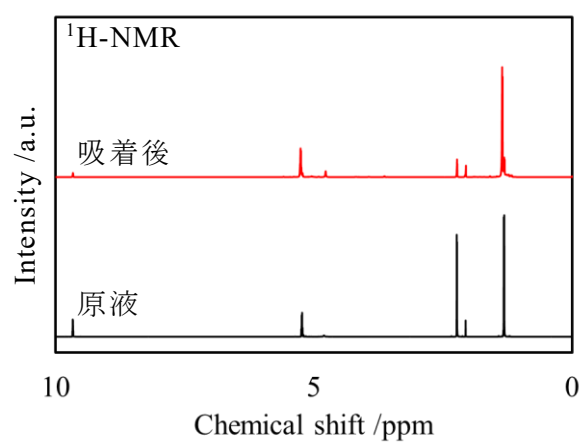


Fig. A4.1 CH_3CHO および MS-TEOT に対して CH_3CHO 吸着速後に得られた液体の ^1H -NMR スペクトル

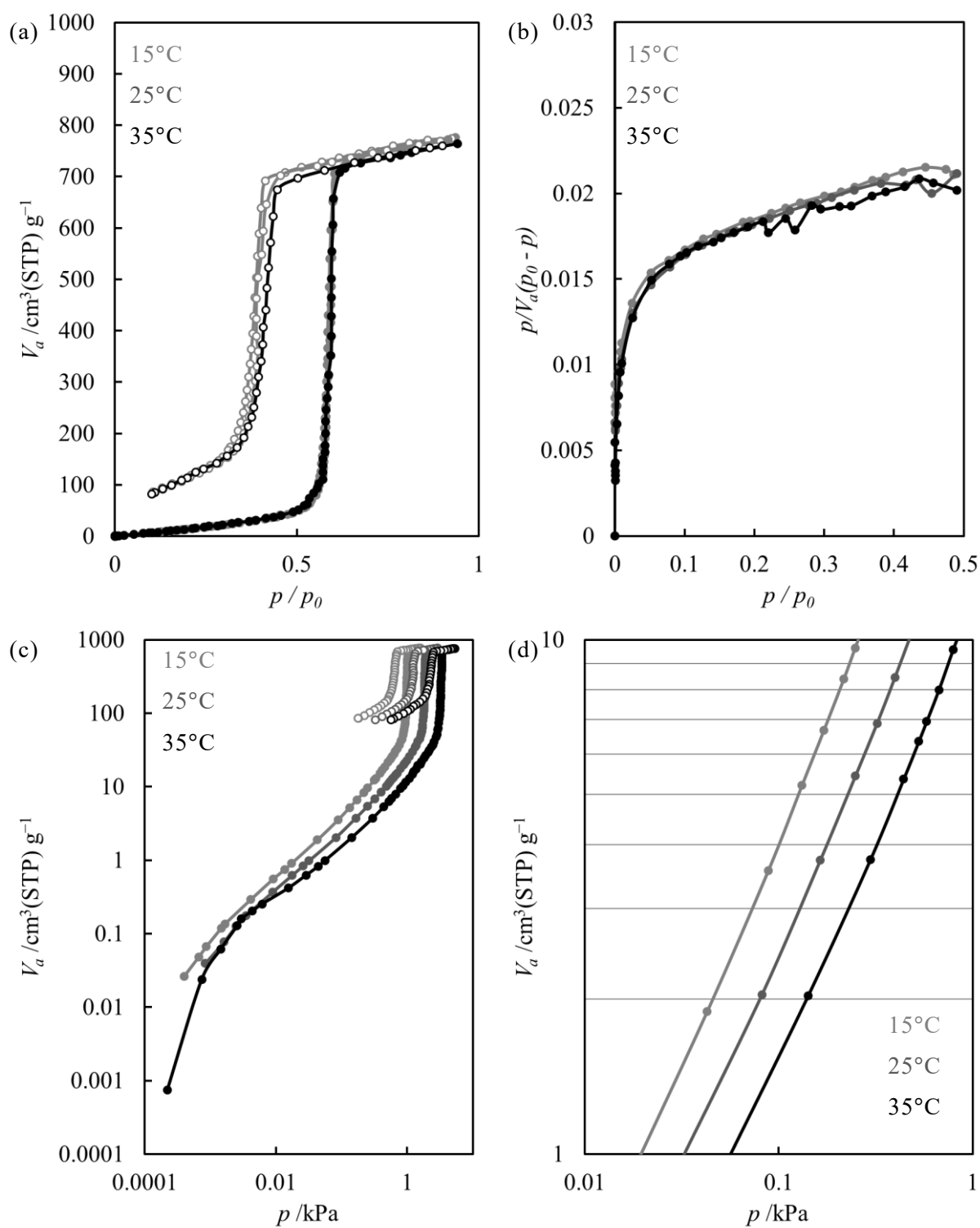


Fig. A4.2 MS の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

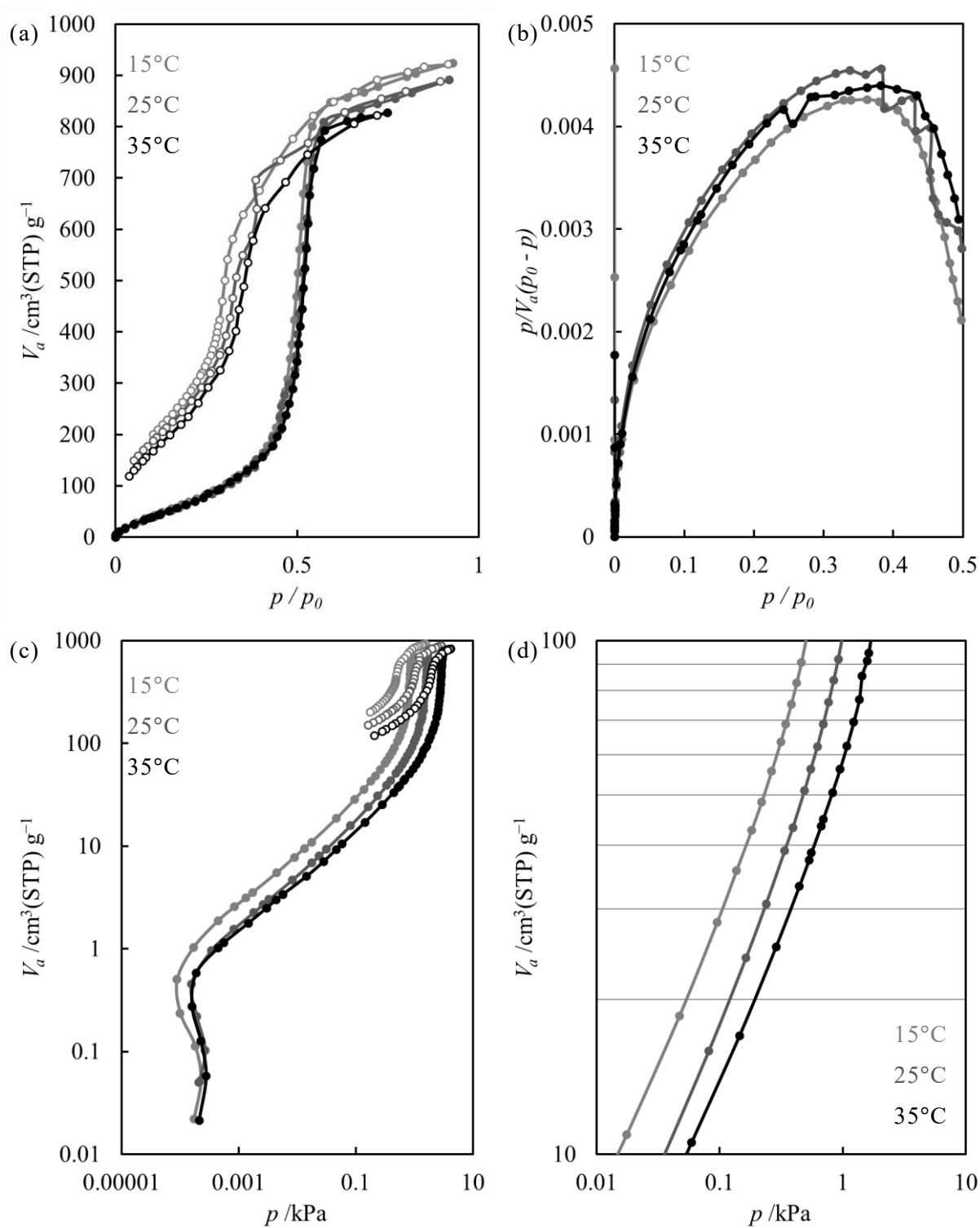


Fig. A4.3 MS-TEOT_005 の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

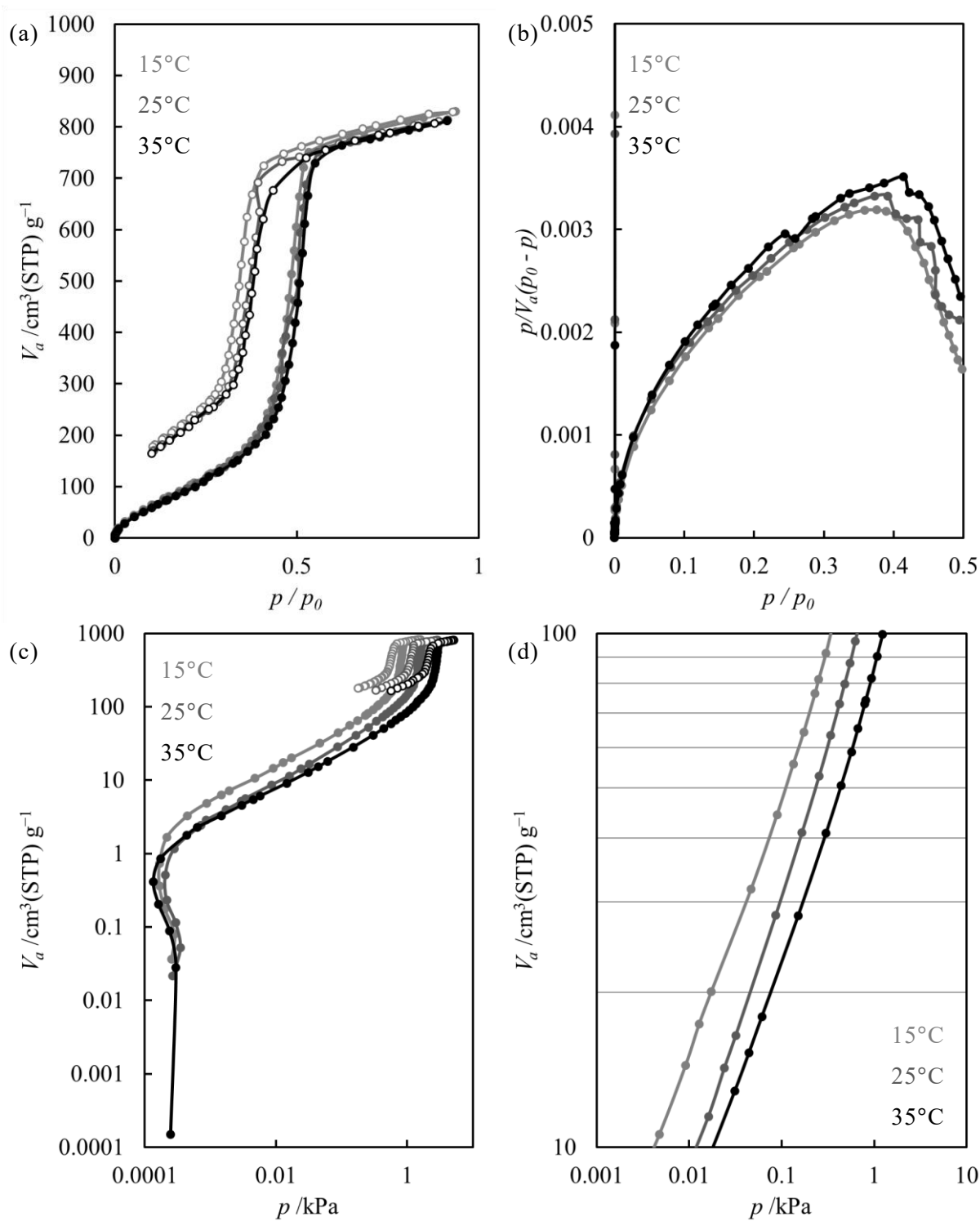


Fig. A4.4 MS-TEOT_010 の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

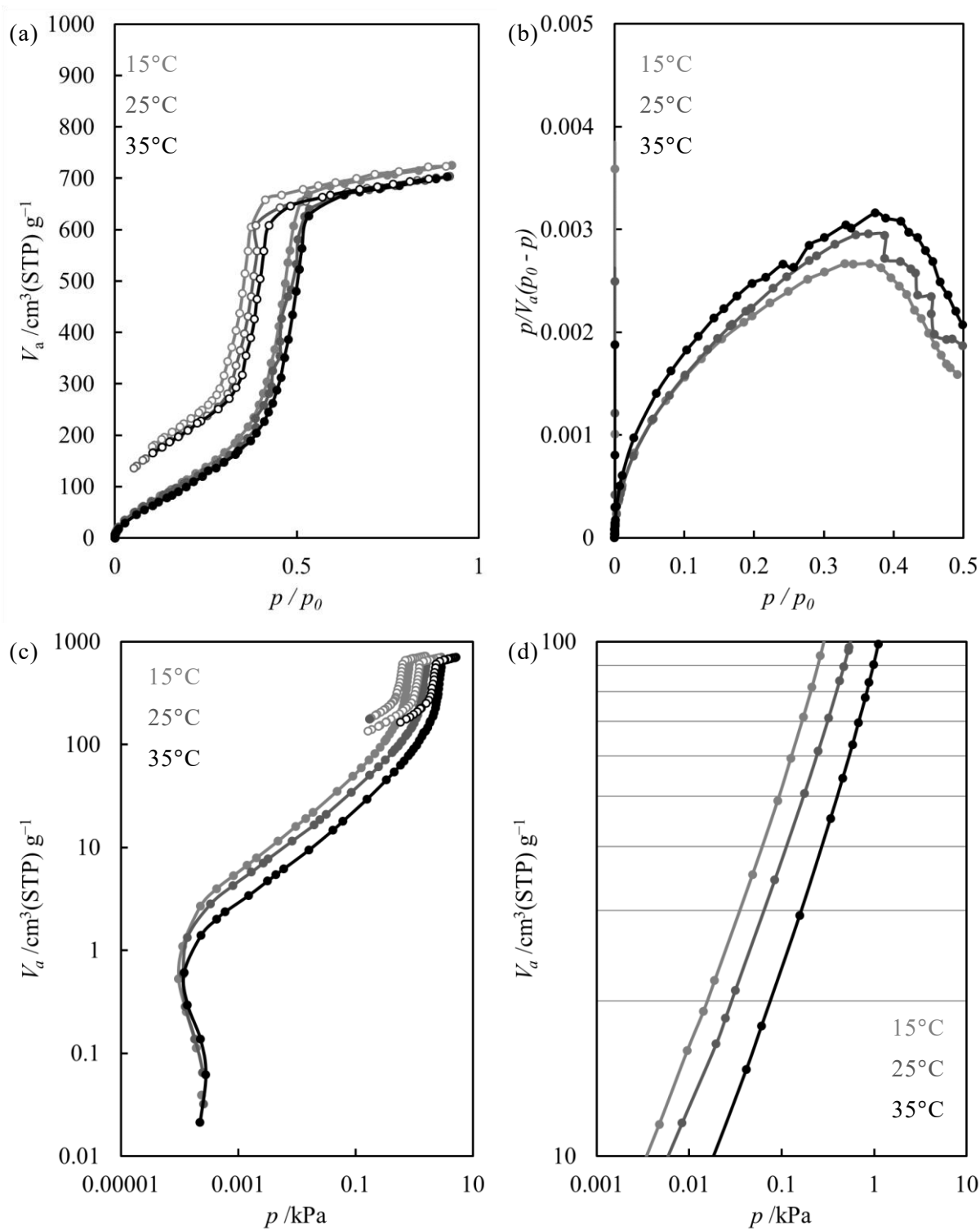


Fig. A4.5 MS-TEOT_015 の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

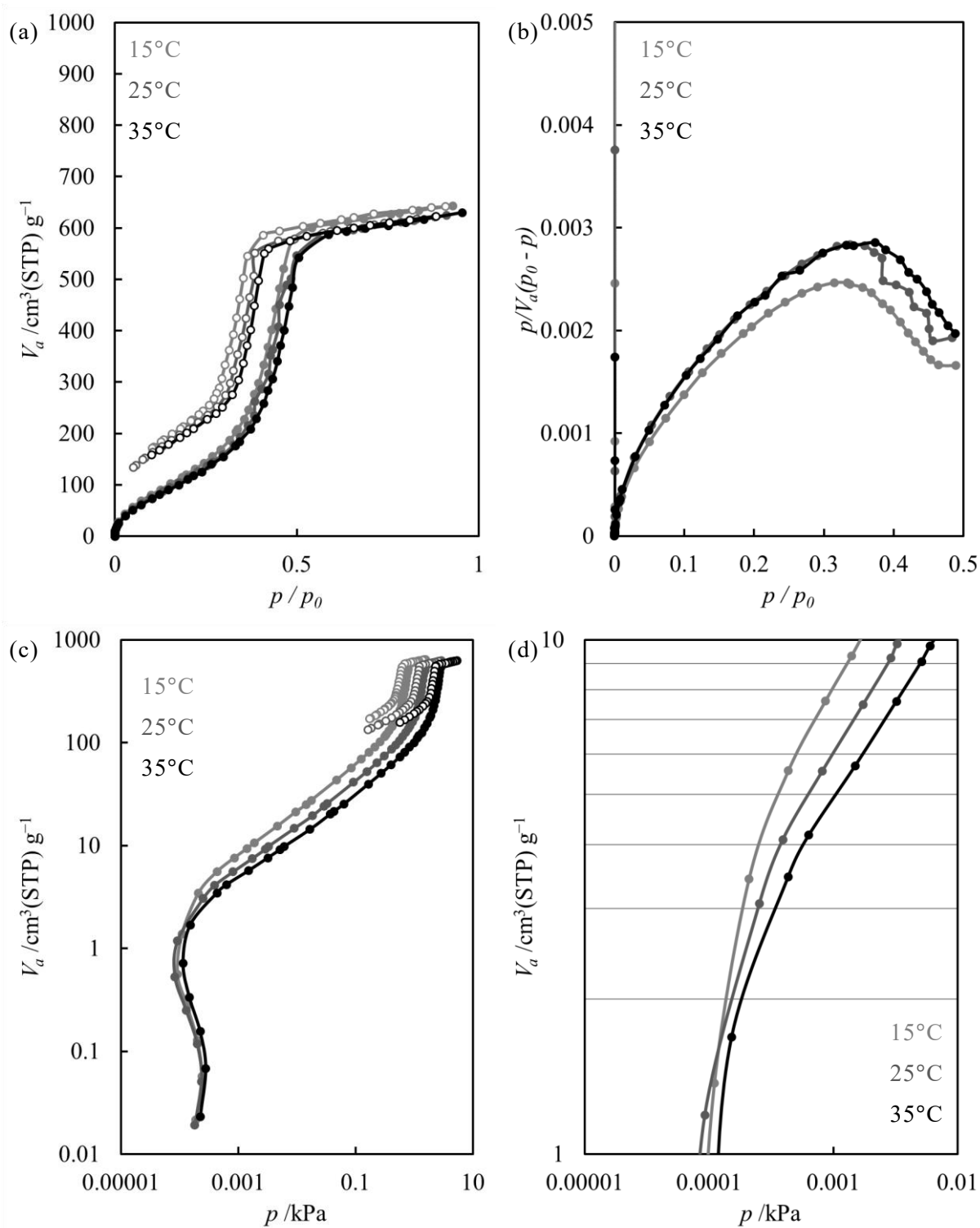


Fig. A4.6 MS-TEOT_020 の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

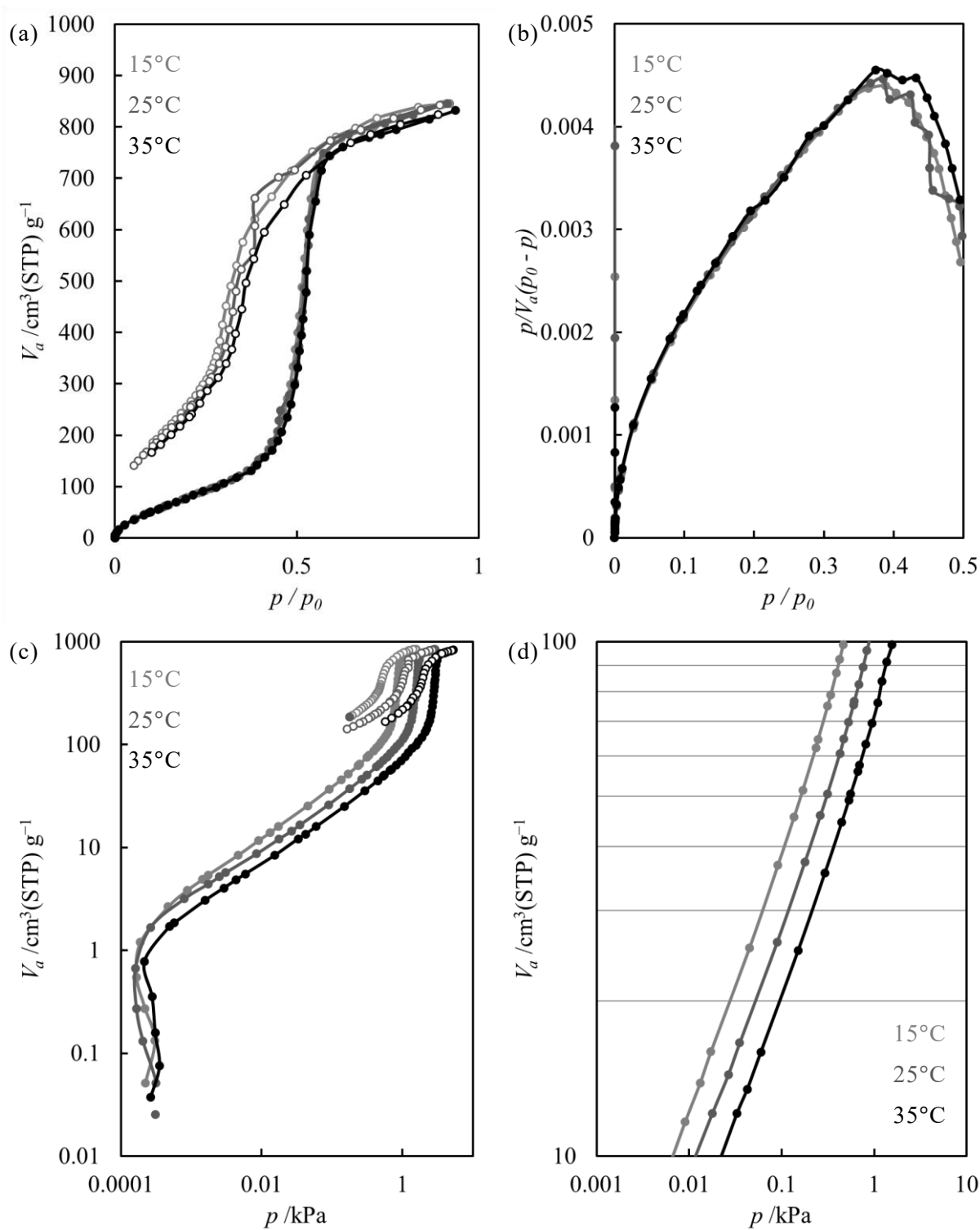


Fig. A4.7 MS-TiOCl₂_005 の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

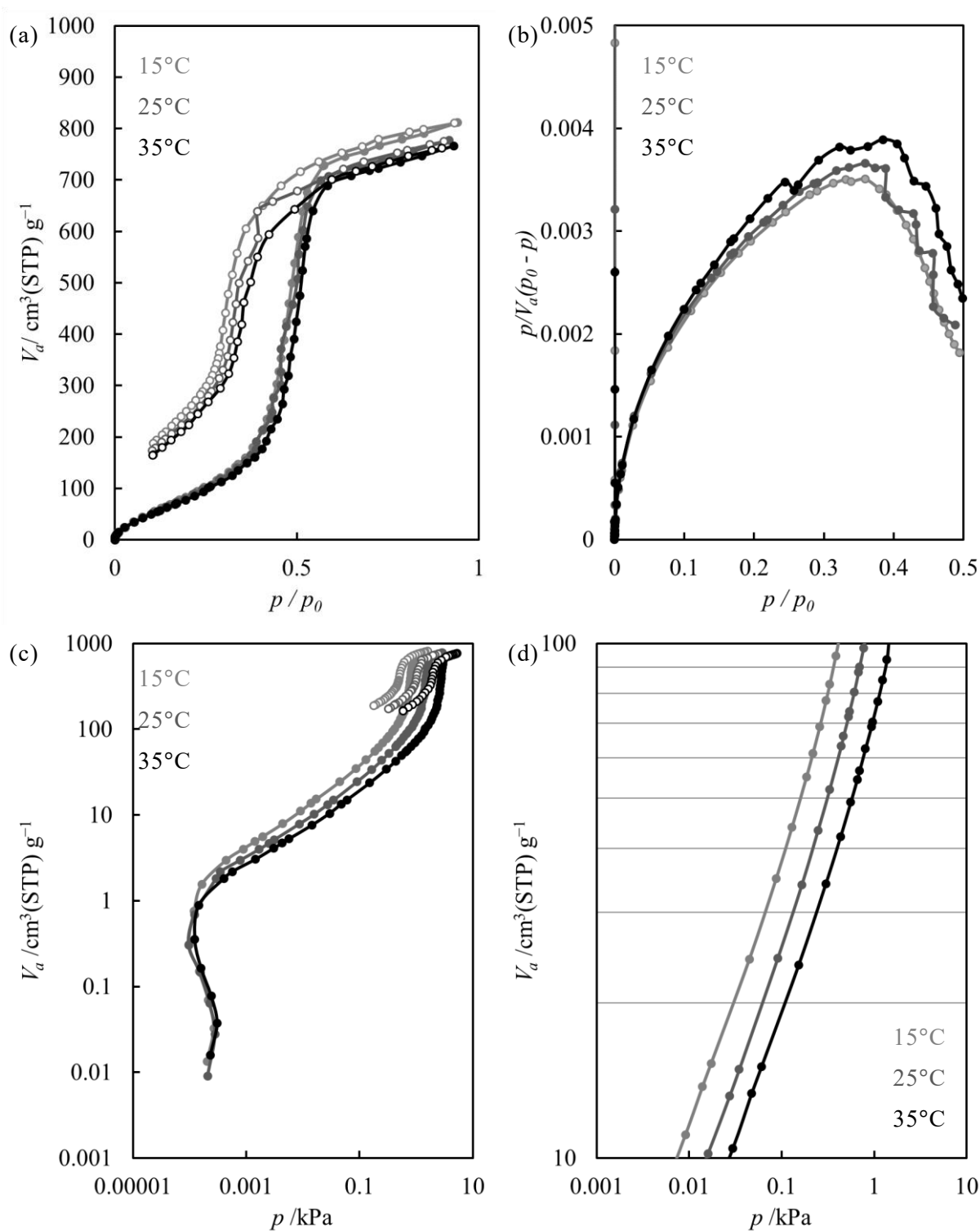


Fig. A4.8 MS-TiOCl₂_010 の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

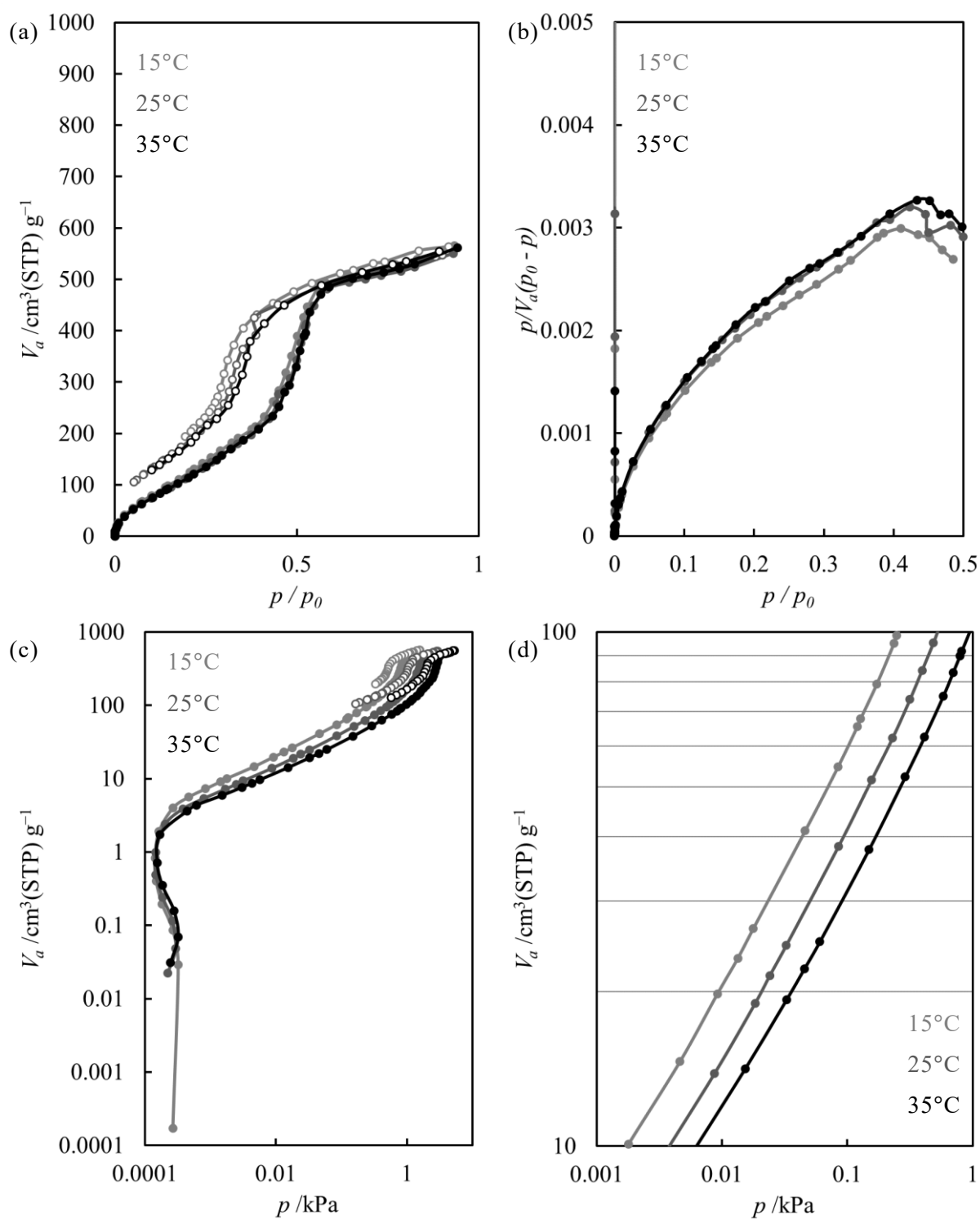


Fig. A4.9 MS-TiOCl₂_020 の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

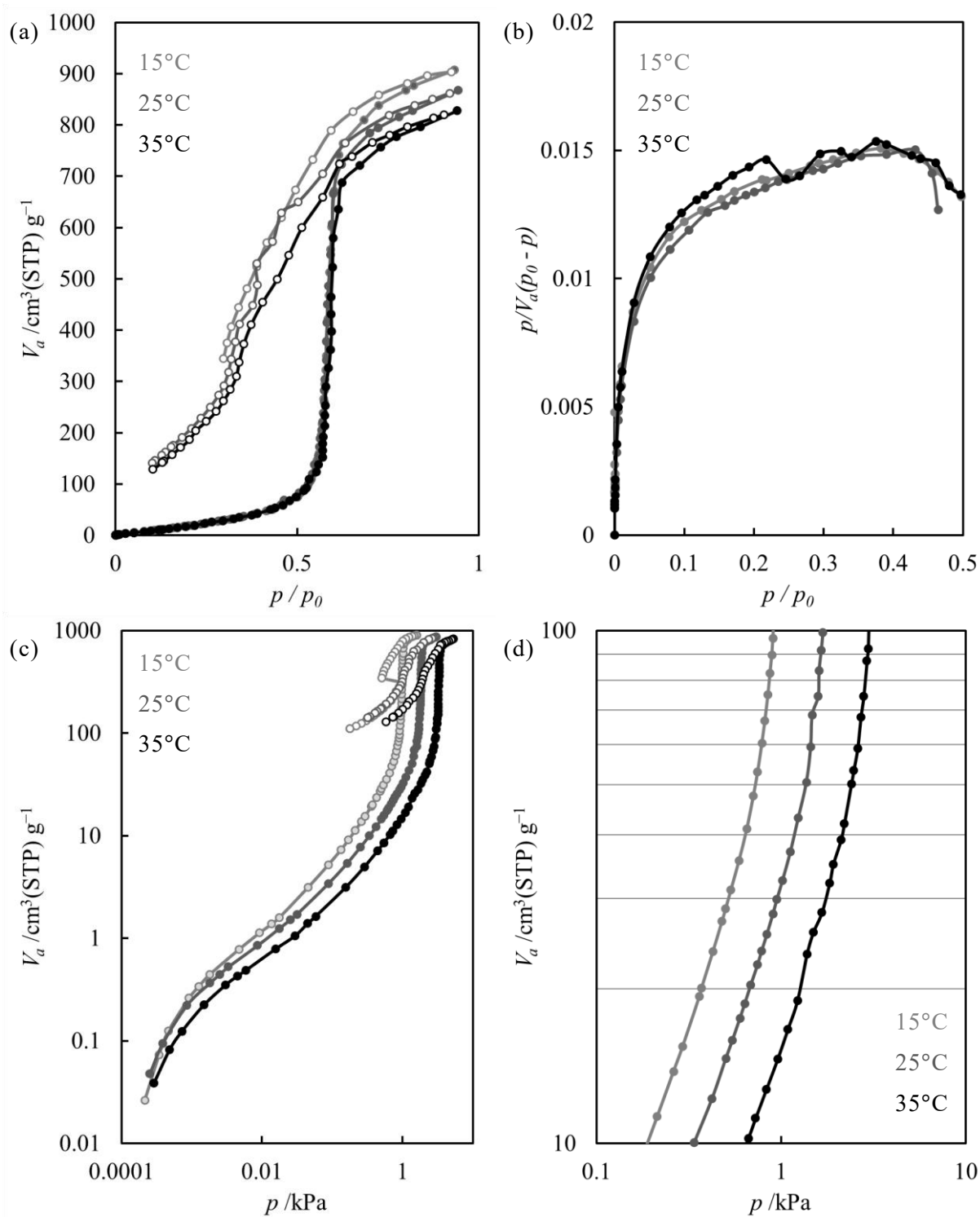


Fig. A4.10 MS-P25_010 の水蒸気吸着等温線および BET プロット ((a)吸着等温線、(b)BET プロット、(c)対数グラフ吸着等温線、(d)対数グラフ拡大図)

第 5 章

結論

第 5 章 結論

VOC は、シックハウス症候群の原因の一つであり、低濃度でも環境や人体に有害な影響を与えるため、速やかな除去が望まれている。VOC の除去に用いられる吸着剤としてゼオライト、シリカゲルや活性炭が挙げられるが、ゼオライトは吸着力が強く触媒再生には加熱が必要であり、分子選択性があるため特定の物質にしか利用できない。活性炭やシリカゲルは多様な物質を吸着できる反面、吸着力が弱いため低濃度の VOC の除去には不向きであるという問題がある。本論文では MS に着目し、シリカネットワークへの Ti の組み込みによる固体酸点の形成と、その近傍への TiO_2 光触媒の配置をコンセプトとした MST 環境浄化触媒について研究を行っている。

吸着と光分解特性は一般的に市販の吸着剤や光触媒との比較による定性的評価がなされており、光分解に対する吸着の影響は定量的に議論されていない。VOC の速やかな除去を達成する吸着・光触媒の開発のために、構造と機能を結びつける定量的な評価・解析手法が求められている。本研究では、吸着に着目した速度論モデルの提案により吸着・光触媒特性の定量化に取り組み、等量微分吸着熱測定による固体酸性の定量化に取り組んだ。

本論文では、MST 吸着・光触媒の速度解析による光触媒特性の定量化および水蒸気吸着熱測定による吸着能の定量化を行い、MST 構造と機能の影響を調査することによって、MST 環境浄化触媒の設計指針を提案することを目的とした。

第 1 章では、本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では、MST の吸着・光触媒材料の触媒特性を定量化するため、吸着を考慮した 3 ステップモデルを提案した。反応速度解析の結果から、気相中の VOC を速やかに除去するためには吸着と直接光分解が重要であり、VOC を系から完全に除去するためには吸着光分解が重要であることを明らかにした。メソポーラスシリカに高結晶な TiO_2 ナノ粒子が高分散することが重要であるという触媒設計指針を提案した。

第 3 章では、光分解機能の向上を目指して、MST への WO_3 の複合を検討した。 TiO_2 光触媒に WO_3 を複合することで光生成キャリアの再結合を抑制し活性の向上につながる事が知られている。MST に WO_3 を複合することで光触媒能の向上を目指し、複合する WO_3 の微粒化の影響を調査した。TEM 観察より、大きな WO_3 の周りに小さな TiO_2 が配置した複合光触媒がシリカマトリックスに分散したことを確認した。第 2 章で取り組んだ 3 ステップ速度解析により吸着光触媒能を評価したところ、MS に TiO_2 と WO_3 をともに複合することで吸着光分解速度定数が増加し、微粒化により WO_3 の分散性を向上させることでさらに吸着光分解速度定数が増加することを定量的に示した。

第4章では、固体酸点の定量的解析手法の確立を目的として MST に対して水蒸気吸着測定を行い、等量微分吸着熱による MST 構造の固体酸性について議論した。水蒸気等量微分吸着熱はシリカネットワークに Ti が組み込まれた試料で高い値を示し、シリカネットワーク中の Ti が試料最表面だけではなく、多層吸着領域の吸着熱も向上させることを明らかにした。吸着剤や光触媒の使用環境として想定される湿度領域で高い吸着熱を示したことから、シリカネットワークに組み込まれた Ti が高い固体酸性を持つことを定量化できた。Ti/Si 比の影響を調査したところ、吸着熱はシリカネットワーク中の Ti の増加に伴って増大し、TiO₂ の析出には依存しないことを明らかにした。多層領域における吸着熱は酸性度と相関しなかったが、VOC である CH₃CHO 吸着量とは相関を示し、VOC の吸着能を予測する指標となることを見出した。

VOC の除去に有効な MST 環境浄化触媒の設計指針としてシリカネットワークに Ti を導入し、シリカマトリックスに TiO₂ ナノ結晶を高分散させた試料の作製を提案する。シリカネットワークに組み込まれた Ti は吸着光触媒を使用する湿度環境下でも高い吸着能を示し、シリカマトリックスの TiO₂ ナノ結晶が気相の VOC を速やかに除去するとともに吸着した VOC を完全分解し、効率的な VOC の除去を果たす。

参考文献

第 1 章参考文献

- [1.1] 厚生労働省、室内空气中化学物質の室内濃度指針値について、
https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00tc3866&dataType=1&pageNo=1、参照日 2020.12.09.
- [1.2] 特定非営利活動法人日本 VOC 測定協会、<http://www.jvma.jp/pg72.html>、参照日 2020.12.09.
- [1.3] Jack G. Calvert, Glossary of atmospheric chemistry terms, *International union of pure and applied chemistry*, **62**, 2167-2219 (1990). <http://doi.org/10.1351/pac199062112167>
- [1.4] Susan E. Bailey, Trudy J. Olin, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, **33**, 2469–2479 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)
- [1.5] Sandhya Babel, Tonni Agustiono Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, **97**, 219–243 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00263-7)
- [1.6] Marianne Guillemot, Jérôme Mijoin, Samuel Mignard, Patrick Magnoux, Adsorption of Tetrachloroethylene on Cationic X and Y Zeolites: Influence of Cation Nature and of Water Vapor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**, 4614–4620 (2007). <https://doi.org/10.1021/ie0616390>
- [1.7] V. K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, **90**, 2313–2342 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- [1.8] Shuhui Wu, Yaquan Wang, Chao Sun, Taotao Zhao, Jingjing Zhao, Ziyang Wang, Wenrong Liu, Jiabin Lu, Mingxue Shi, Aijuan Zhao, Lingzhen Bu, Zhiqiang Wang, Mengyao Yang, Yaqiong Zhi, Novel preparation of binder-free Y/ZSM-5 zeolite composites for VOCs adsorption, *Chemical Engineering Journal*, **417**, 129172 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129172>
- [1.9] Morteza Davarpanah, Mohammad Feizbakhshan, Zaher Hashisho, David Crompton, Process intensification in binary adsorption of VOC-water vapor on zeolite in a countercurrent fluidized bed adsorber, *Chemical Engineering Journal*, **423**, 130225 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130225>
- [1.10] M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations, *Carbon*, **43**, 1758–1767 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.023>
- [1.11] Xueyang Zhang, Bin Gao, Anne Elise Creamer, Chengcheng Cao, Yuncong Li,

- Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review., *Journal of Hazardous Materials*, **338**, 102–123 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>
- [1.12] Shanshan Wang, Liangliang Huang, Yumeng Zhang, Licheng Li, Xiaohua Lu, A mini-review on the modeling of volatile organic compound adsorption in activated carbons: Equilibrium, dynamics, and heat effects., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **31**, 153–163 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.11.018>
- [1.13] G. Zhang, Y.F. Zhang, L. Fang, Theoretical study of simultaneous water and VOCs adsorption and desorption in a silica gel rotor, *Indoor Air*, **18**, 37–43 (2008).
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2007.00502.x>
- [1.14] Hong Sui, Jijiang Liu, Lin He, Xingang Li, Ammi Jani, Adsorption and desorption of binary mixture of acetone and ethyl acetate on silica gel, *Chemical Engineering Science*, **197**, 185–194 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.010>
- [1.15] Sinan Kutluay, Farabi Temel, Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **609**, 125848 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125848>
- [1.16] Katsumi Kaneko, Hayato Otsuka, New IUPAC recommendation and characterization of nanoporous materials with physical adsorption, *Accounts of Materials and Surface Research*, **5**, 25–32 (2020)
- [1.17] Weixia Zhang, Hairong Cheng, Qi Niu, Mingli Fu, Haomin Huang, Daiqi Ye, Microbial Targeted Degradation Pretreatment: A Novel Approach to Preparation of Activated Carbon with Specific Hierarchical Porous Structures, High Surface Areas, and Satisfactory Toluene Adsorption Performance, *Environmental Science and Technology*, **53**, 7632–7640 (2019). <http://doi.org/10.1021/acs.est.9b01159>
- [1.18] Hongdi Yu, Fawei Lin, Kai Li, Wenjun Wang, Beibei Yan, Yingjin Song, Guanyi Chen, Triple combination of natural microbial action, etching, and gas foaming to synthesize hierarchical porous carbon for efficient adsorption of VOCs, *Environmental Research*, **202**, 111687 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111687>
- [1.19] Song He, Guanyu Chen, Huan Xiao Guibin Shi, Chichi Ruan, Yuansheng Ma, Huaming Dai, Bihe Yuan, Xianfeng Chen, Xiaobing Yang, Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO₂ capture, *Journal of Colloid and Interface Science*, **582**, 90–101 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.021>
- [1.20] Miki Inada, Naoya Enomoto, Junichi Hojo, Katsuro Hayashi, Structural analysis and capacitive properties of carbon spheres prepared by hydrothermal carbonization, *Advanced Powder Technology*, **28**, 884–889 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.12.014>

- [1.21] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 10834–10843 (1992). <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
- [1.22] Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melish, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **279**, 548–552 (1998). <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [1.23] D. Eliche-Quesada, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, G. Busca, E. Finocchio, A. Jiménez-López, Effects of preparation method and sulfur poisoning on the hydrogenation and ring opening of tetralin on NiW / zirconium-doped mesoporous silica catalysts, *Journal of Catalyst*, **220**, 457–467 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00271-9)
- [1.24] Y. T. Fang, T. Liu, Z. C. Zhang, X. N. Gao, Silica gel adsorbents doped with Al, Ti, and Co ions improved adsorption capacity, thermal stability and aging resistance, *Renewable Energy*, **63**, 755–761 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.10.034>.
- [1.25] Xin-Li Yang, Wei-Lin Dai, Ruihua Gao, Kangnian Fan, Characterization and catalytic behavior of highly active tungsten-doped SBA-15 catalyst in the synthesis of glutaraldehyde using an anhydrous approach, *Journal of Catalysis*, **249**, 278–288 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.002>
- [1.26] D. Fuentes-Perujo, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, R. Moreno-Tost, R. Mariscal, Evaluation of the acid properties of porous zirconium-doped and undoped silica materials, *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 2182–2189 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.04.018>
- [1.27] M. Brandhorst, J. Zajac, D. J. Jones, J. Rozière, M. Womes, A. Jimenez-López, E. Rodríguez-Castellón, Cobalt-, copper- and iron-containing monolithic aluminosilicate-supported preparations for selective catalytic reaction of NO with NH₃ at low temperatures, *Applied Catalysis B: Environmental*, **55**, 267–276 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.09.004>
- [1.28] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, Kenneth S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **87**, 1051–1069 (2015). <https://doi.org/10.1515/pac-20141117>
- [1.29] Kiyoshi Okada, Mari Nakanome, Yoshikazu Kameshima, Toshihiro Isobe, Akira

- Nakajima, Water vapor adsorption of CaCl_2 -impregnated activated carbon, *Materials Research Bulletin*, **45**, 1549–1553 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.07.027>
- [1.30] Jae Son Oh, Wang Geun Shim, Jae Wook Lee, Jong Ho Kim, Hee Moon, Gon Seo, Adsorption Equilibrium of Water Vapor on Mesoporous Materials, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **48**, 1458–1462 (2003).
<https://doi.org/10.1021/je0301390>
- [1.31] Ming-Xi Wang, Zheng-Hong Huang, Wei Lv, Quan-Hong Yang, Feiyu Kang, Kaiming Liang, Water vapor adsorption on low-temperature exfoliated graphene nanosheets, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **73**, 1440–1443 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.10.048>
- [1.32] Kiyoshi Okada, Yoshitoshi Saito, Masanori Hiroki, Takahiro Tomita, Water Vapor Sorption on Mesoporous Gamma-Alumina Prepared by the Selective Leaching Method, *Journal of Porous Materials*, **4**, 253–260 (1997).
<https://doi.org/10.1023/A:1009621221761>
- [1.33] G. J. Young, Interaction of Water Vapor with Silica Surface, *Journal of Colloid Science*, **13**, 67–85 (1958). [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(58\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(58)90010-2)
- [1.34] Jiangfeng Yang, Junmin Li, Wei Wang, Libo Li, Jinping Li, Adsorption of CO_2 , CH_4 , and N_2 on 8-, 10-, and 12-Membered Ring Hydrophobic Microporous High-Silica Zeolites: DDR, Silicalite-1, and Beta, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52**, 17856–17864 (2013). <https://doi.org/10.1021/ie403217n>
- [1.35] Haihong Zhao, Ning Zhao, Qin Wang, Feng Li, Feng Wang, Subing Fan, Ekaterina V. Matus, Zinfer R. Ismagilov, Lei Li, Fukui Ziao, Adsorption equilibrium and kinetics of CO_2 on mesocellular foams modified HKUST-1: Experiment and simulation, *Journal of CO_2 Utilization*, **44**, 101415 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101415>
- [1.36] 田部浩三、清山哲郎、笛木和雄、金属酸化物と複合酸化物 調製・物性・構造・触媒作用・無機材質との関連、講談社、413–414 (1978).
- [1.37] 八嶋健明、高橋信夫、固体酸触媒、有機合成化学、**36**, 501–506 (1978).
- [1.38] Fajun Zhao, Yongjian Liu, Ning Lu, Tianxiao Xu, Guangmeng Zhu, Kai Wang, A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking, *Energy Reports*, **7**, 4249–4272 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.06.094>
- [1.39] Ziaochao Xian, Mengjun He, Yakai Gao, Yi Bi, Yirong Chu, Jun Chen, Lichun Dong, Jin Wang, Shuo Zhao, Acidity tuning of HZSM-5 zeolite by neutralization titration for coke inhibition in supercritical catalytic cracking of n-dodecane, *Applied Catalysis A: General*, **623**, 118278 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118278>

- [1.40] Kozo Tanabe, Takashi Sumiyoshi, Katsue Shibata, A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides, *Bulletin of the chemical society of Japan*, **47**, 1064–1066 (1974). <https://doi.org/10.1246/bcsj.47.1064>
- [1.41] R. A. Beyerlein, C. Choi-Feng, J. B. Hall, B. J. Huggins, G. J. Ray, Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites, *Topics in Catalysis*, **4**, 27–42 (1997). <https://doi.org/10.1023/A:1019188105794>
- [1.42] Zichun Wang, Tong Li, Yijiao Jiang, Olivier Lafon, Zongwen Liu, Julien Trébosc, Alfons Baiker, Jean-Paul Amoureux, Jun Huang, Acidity enhancement through synergy of penta- and tetra-coordinated aluminum species in amorphous silica networks, *Nature Communications*, **11**, 1–9 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13907-7>
- [1.43] A. M. Venezia, R. Murania, V. La Parola, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, Post-synthesis alumination of MCM-41: Effect of the acidity on the HDS activity of supported Pd catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **383**, 211–216 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.001>
- [1.44] Naonobu Katada, Miki Niwa, Silica Monolayer Solid-Acid Catalyst Prepared by CVD, *Chemical Vapor Deposition*, **2**, 125–134 (1996). <https://doi.org/10.1002/cvde.19960020402>
- [1.45] A. Mantilla-Ramírez, G. Ferrat-Torres, J. M. Domínguez, C. Aldana-Rivero, M. Bernal, Influence of reaction parameters and comparison of fluorinated alumina and silica supports in the heterogeneous alkylation of isobutane with olefins, *Applied Catalysis A: General*, **143**, 203–214 (1996). [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00084-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00084-1)
- [1.46] Cheves Walling, The Acid Strength of Surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, **72**, 1164–1168 (1950). <https://doi.org/10.1021/ja01159a025>
- [1.47] S. Sugunan, J. J. Malayan, Electron-donating, acid-base, and magnetic properties of samaria catalyst, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **9**, 73–80 (1995). <https://doi.org/10.1163/156856195X00301>
- [1.48] Hai Lan, Xi Xiao, Shanliang Yuan, Biao Zhang, Guilin Zhou, Yi Jiang, Synergistic Effect of Mo–Fe Bimetal Oxides Promoting Catalytic Conversion of Glycerol to Allyl alcohol, *Catalysis Letters*, **147**, 2187–2199 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2124-3>
- [1.49] Ping Hu, Wan-Zhong Lang, Xi Yan, Lian-Feng Chu, Ya-Jun Guo, Influence of gelation and calcination temperature on the structure-performance of porous $\text{Vo}_x\text{-SiO}_x$ solids in non-oxidative propane dehydrogenation, *Journal of Catalysis*, **358**, 108–117 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.12.004>
- [1.50] Vijay Kumar Velisoju, Naresh Gutta, James Tardio, Suresh K. Bhargava, Krishna

- Vankudoth, Anjaneyulu Chatla, Sudhakar Medak, Venugopal Akula, Hydrodeoxygenation activity of W modified Ni/H-ZSM-5 catalyst for single step conversion of levulinic acid to pentanoic acid: An insight on the reaction mechanism and structure activity relationship, *Applied Catalysis A, General*, **550**, 142–150 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.008>
- [1.51] Xin Jiang, Xiaofang Su, Xuefeng Bai, Yuzong Li, Lan Yang, Ke Zhang, Yang Zhang, Yang Liu, Wei Wu, Conversion of metyanol to light olefins over nanosized [Fe,Al]ZSM-5 zeolites: Influence of Fe incorporated into the framework on the acidity and catalytic performance, *Microporous and Mesoporous Materials*, **263**, 243–250 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.029>
- [1.52] H. Vargas-Villagrán, M. A. Flores-Villeda, I. Puente-Lee, D. A. Solís-Casados, A. Gómez-Cortés, G. Díaz-Guerrero, T. E. Klimova, Supported nickel catalysts for anisole hydrodeoxygenation: Increase in the selectivity to cyclohexane, *Catalysis Today*, **349**, 26–41 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.057>
- [1.53] Subhasis Das, Manideepa Sengupta, Jim Patel, Ankur Bordoloi, A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO₂ reforming over supported Ni nanoparticles, *Applied Catalysis A. General*, **545**, 113–126 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.044>
- [1.54] C. Lee, D. J. Parrillo, R. J. Gorte, W. E. Farneth, Relationship between Differential Heats of Adsorption and Brønsted Acid Strengths of Acidic Zeolites: H-ZSM-5 and H-Mordenite, *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 3262–3268 (1996). <https://doi.org/10.1021/ja953452y>
- [1.55] Jinqing Jiao, Jianye Fu, Yuechang Wei, Zhen Zhao, Aijun Duan, Chunming Zu, Jianmei Li, Hao Song, Peng Zheng, Zilong Wang, Yannan Yang, Yang Liu, Al-modified dendritic mesoporous silica nanospheres-supported NiMo catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Efficient accessibility of active sites and suitable metal–support interaction, *Journal of Catalysis*, **356**, 269–282 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.003>
- [1.56] Mingming Fan, Hui Liu, Pingbo Zhang, Ionic liquid on the acidic organic-inorganic hybrid mesoporous material with good acid-water resistance for biodiesel production, *Fuel*, **215**, 541–550 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.085>
- [1.57] Benjamin Umansky, Jozsef Engelhardt, W. Keith Hall, On the strength of solid acids, *Journal of Catalysis*, **127**, 128–140 (1991). [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90215-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90215-P)
- [1.58] R. Zhang, J. Jagiello, J. F. Hu, Z. -Q. Huang, J. A. Schwarz, A. Datye, Effect of WO₃ loading on the surface acidity of WO₃/Al₂O₃ composite oxides, *Applied Catalysis A: General*, **84**, 123–139 (1992). [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80111-O](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80111-O)

- [1.59] 橋本和仁、大谷文章、工藤昭彦、光触媒 基礎・材料開発・応用、NST (2004).
- [1.60] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, **95**, 69–96 (1995). <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- [1.61] Tetsuya Kida, Aya Nishiyama, Zhongqin Hua, Koichi Suematsu, Masayoshi Yasa, Kengo Shimanoe, WO₃ Nanolamella Gas Sensor: Porosity Control Using SnO₂ Nanoparticles for Enhanced NO₂ Sensing, *Langmuir*, **30**, 2571–2579 (2014). <https://doi.org/10.1021/la4049105>
- [1.62] Ming-Tsun Ke, Mu-Tsun Lee, Chia-Yen Lee, Lung-Ming Fu, A MEMS-based Benzene Gas Sensor with a Self-heating WO₃ Sensing Layer, *Sensors*, **9**, 2895–2906 (2009). <https://doi.org/10.3390/s90402895>
- [1.63] A. Mirzaei, S. G. Leonardi, G. Neri, Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review, *Ceramics International*, **42**, 15119–15141 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.001>
- [1.64] Zhang, Guohua Chen, Detlef W. Bahnemann, Photoelectrocatalytic materials for environmental applications, *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 5089–5121 (2009). <https://doi.org/10.1039/B821991E>
- [1.65] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1–21 (2000). [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
- [1.66] Ryu Abe, Hitoshi Takami, Naoya Murakami, Bunsho Ohtani, Pristine Simple Oxides as Visible Light Driven Photocatalysts: Highly Efficient Decomposition of Organic Compounds over Platinum-Loaded Tungsten Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 7780–7781 (2008). <https://doi.org/10.1021/ja800835q>
- [1.67] Haijin Li, Yong Zhou, Wenguang Tu, Jinhua Ye, Zhigang Zou, State-of-the-Art Progress in Diverse Heterostructured Photocatalysts toward Promoting Photocatalytic Performance, *Advanced Functional Materials*, **25**, 998–1013 (2015). <https://doi.org/10.1002/adfm.201401636>
- [1.68] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**, 569–580 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.006>
- [1.69] Li Zhang, Mingke Qin, Wei Yu, Qinghong Zhang, Hongyong Xie, Zhiguo Sun, Qian Shao, Zingkui Guo, Luhan Hao, Yongjun Zheng, Zhanhu Guo, Heterostructured TiO₂/WO₃ Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Toluene under Visible Light, *Journal of The Electrochemical Society*, **164**, H1086 (2017). <https://doi.org/10.1149/2.0881714jes>

- [1.70] Hongqing Gao, Peng Zhang, Junhua Hu, Jimin Pan, Jiajie Fan, Guosheng Shao, One-dimensional Z-scheme $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Pt}$ heterostructures for enhanced hydrogen generation, *Applied Surface Science*, **391**, 211–217 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.170>
- [1.71] Qiang-Yong Tang, Wen-Feng Chen, Yan-Ran Lv, Si-Yuan Yang, Yue-Hua Xu, Z-scheme hierarchical $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composites for improved photocatalytic activity of glyphosate degradation under visible light irradiation, *Separation and Purification Technology*, **236**, 116243 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116243>
- [1.72] Shuhong Ruan, Wenqian Huang, Mengjiu Zhao, Haiyan Song, Zhihong Gao, A Z-scheme mechanism of the novel ZnO/CuO n-n heterojunction for photocatalytic degradation of Acid Orange 7, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **107**, 104835 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104835>
- [1.73] 光触媒工業会、PIAJ製品認証について、https://www.piaj.gr.jp/registered_products/piaj-mark/、参照日 2021.12.20.
- [1.74] P. García-Muñoz, J. Carbajo, M. Faraldos, A. Bahamonde, Photocatalytic degradation of phenol and isoproturon: Effect of adding an activated carbon to titania catalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **287**, 8–18 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.05.002>
- [1.75] Yanhui Ao, Junling Xu, Yinyin Gao, Peifang Wang, Chao Wang, Jun Hou, Jin Qian, Preparation of Ag nanoparticles loaded TiO_2 nanoplate arrays on activated carbon fibers with enhanced photocatalytic activity, *Catalysis Communications*, **53**, 21–24 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.04.015>
- [1.76] Li Na Quan, Yoon Hee Jang, Kelsey A. Stoerzinger, Kevin J. May, Yu Jin Jang, Saji Thomas Kochuveedu, Yang Shao-Horn, Dong Ha Kim, Soft-template-carbonization route to highly textured mesoporous carbon- TiO_2 inverse opals for efficient photocatalytic and photoelectrochemical applications, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 9023–9030 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CP00803K>
- [1.77] Zukhra C. Kadirova, Mirabbos Hojamberdiev, Ken-ichi Katsumata, Toshihiro Isobe, Nobuhiro Matsushita, Akira Nakajima, Kiyoshi Okada, Photodegradation of gaseous acetaldehyde and methylene blue in aqueous solution with titanium dioxide-loaded activated carbon fiber polymer materials and aquatic plant ecotoxicity tests, *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 4309–4319 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2405-3>
- [1.78] Youji Li, Xiaodong Li, Junwen Li, Jing Yin, Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO_2 -coated activated carbon and kinetic study, *Water Research*, **40**, 1119–1126 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.042>
- [1.79] D. S. Selishchev, P. A. Kolinko and D. V. Kozlov, Influence of adsorption on the

- photocatalytic properties of TiO₂/AC composite materials in the acetone and cyclohexane vapor photooxidation reactions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **229**, 11–19 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.12.006>
- [1.80] Zhong Pan, Elizabeth A. Stemmler, Hong Je Cho, Wei Fan, Lawrence A. LeBlanc, Howard H. Patterson, Aria Amirbahman, Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol(EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, **279**, 17–25 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.040>
- [1.81] Hsiu-Ling Hsu, Rosilda Selvin, L. Selva Roselin, Prajitha Kumari, Jia-Wei Cao, Photocatalytic efficiency of nanocrystalline zeolite TS-1 for the degradation of methyl orange, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **98**, 265–272 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0087-0>
- [1.82] Silvina Gomez, Candelaria Leal Marchena, Maria. S. Renzini, Luis Pizzio, Liliana Pierella, In situ generated TiO₂ over zeolitic supports as reusable photocatalysts for the degradation of dichlorvos, *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 167–173 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.047>
- [1.83] Misaki Ito, Shuji Fukahori, Taku Fujiwara, Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of sulfamethazine in secondary effluent using TiO₂-zeolite composites, *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 834–842 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1707-9>
- [1.84] Xingfen Chen, Jinli Pang, Guowei Zhou, Bin Sun, Synthesis and characterization of SiO₂–PMMA–POEOMA structures and SiO₂–TiO₂ pomegranate-like hybrid microspheres for the photodecomposition of methyl orange, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **481**, 176–185 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.049>
- [1.85] Guoqing Zu, Jun Shen, Wenqin Wang, Liping Zou, Ya Lian, Zhihua Zhang, Silica-Titania Composite Aerogel Photocatalysts by Chemical Liquid Deposition of Titania onto Nanoporous Silica Scaffolds, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **7**, 5400–5409 (2015). <https://doi.org/10.1021/am5089132>
- [1.86] Takashi Kamegawa, Yasushi Ishiguro, Hiroki Seto, Hiromi Yamashita, Enhanced photocatalytic properties of TiO₂-loaded porous silica with hierarchical microporous and mesoporous architectures in water purification, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 2323–2330 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4TA06020B>
- [1.87] Masataka Yasui, Kiyofumi Katagiri, Shoji Yamanaka, Kei Inumaru, Molecular selective photocatalytic decomposition of alkylanilines by crystalline TiO₂ particles and their nanocomposites with mesoporous silica, *RSC Advances*, **2**, 11132–11137 (2012). <https://doi.org/10.1039/C2RA21009F>

- [1.88] Takashi Kasahara, Kei Inumaru, Shoji Yamanaka, Enhanced photocatalytic decomposition of nonylphenol polythoxylate by alkyl-grafted TiO₂-MCM-41 organic-inorganic nanostructure, *Microporous and Mesoporous Materials*, **76**, 123–130 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.005>
- [1.89] Kei Inumaru, Takashi Kasahara, Masataka Yasui, Shoji Yamanaka, Direct nanocomposite of crystalline TiO₂ particles and mesoporous silica as a molecular selective and highly active photocatalyst, *Chemical Communications*, 2131–2133 (2005). <https://doi.org/10.1039/B417558A>
- [1.90] S. Adjimi, N. Sergent, J.-C. Roux, F. Delpech, M. Pera-Titus, K. Chhor, A. Kanaev, P.-X. Thivel, Photocatalytic paper based on sol–gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement, *Applied Catalysis B: Environmental*, **154–155**, 123–133 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.011>
- [1.91] Farook Adam, Lingeswarran Muniandy, Radhika Thankappan, Ceria and titania incorporated silica based catalyst prepared from rice husk: Adsorption and photocatalytic studies of methylene blue, *Journal of Colloid and Interfces Science*, **406**, 209–216 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.066>
- [1.92] Minoo Tasbihi, Urška Lavrenčič Štangar, Andrijana Sever Škapin, Alenka Ristić, Venčeslav Kaučič, Nataša Novak Tušar, Titania-containing mesoporous silica powders: Structural properties and photocatalytic activity towards isopropanol degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**, 167–178 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.011>
- [1.93] Miki Inada, Naoya Enomoto, Junichi Hojo, Fabrication and structural analysis of mesoporous silica-titania for environmental purification, *Microporous and Mesoporous Materials*, **182**, 173–177 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.039>
- [1.94] Muhammad Zulfiqar, suriati Sufian, Nurul Ekmi Rabat, Nurlidia Mansor, Photocatalytic degradation and adsorption of phenol by solvent-controlled TiO₂ nanosheets assisted with H₂O₂ and FeCl₃: Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis, *Journal of Molecular Liquids*, **308**, 112941 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112941>
- [1.95] H. A. Abbas, Rabab A. Nasr, Aya Khalaf, Abeer Al Bawab, Tarek S. Jamil, Photocatalytic degradation of methylene blue dye by fluorite type Fe₂Zr_{2-x}W_xO₇ system under visible light irradiation, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **196**, 110518 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110518>
- [1.96] Seyed Majid Ghoreishian, Ganji Seeta Rama Raju, Kugalur Shanmugam Ranjith, Hoomin Lee, Cheol Hwan Kwak, Bumjun Park, Somayeh Zeinali Nikoo, Young-Kyu Han, Yun Suk Huh, Construction of 2D/2D/2D rGO/p-C₃N₄/Cu₃Mo₂O₉ heterostructure

as an efficient catalytic platform for cascade photo-degradation and photoelectrochemical activity, *Applied Surface Science*, **511**, 145469 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145469>

- [1.97] Wagih A. Sadik, Abdel-Ghaffar M. El-Demerdash, Adel W. Nashed, Amr A. Mostafa, Hesham A. Hamad, Highly efficient photocatalytic performance of Cu₂O@TiO₂ nanocomposite: influence of various inorganic oxidants and inorganic anions, *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, 5405–5414 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.007>
- [1.98] Mehrdad Farjood, M. A. Zanjanchi, A new synthesis methodology for SiO₂ gel-based nanostructures and their application for elimination of dye pollutants, *New Journal of Chemistry*, **44**, 5386–5395 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0NJ00093K>
- [1.99] Katsuki Kusakabe, Masato Ezaki, Akihiro Sakoguchi, Kazumi Oda, Norihiro Ikeda, Photocatalytic behaviors of silica-loaded mesoporous titania, *Chemical Engineering Journal*, **180**, 245–249 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.025>

第 2 章参考文献

- [2.1] Katsuki Kusakabe, Masato Ezaki, Akihiro Sakoguchi, Kazumi Oda, Norihiro Ikeda, Photocatalytic behaviors of silica-loaded mesoporous titania, *Chemical Engineering Journal*, **180**, 245–249 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.025>
- [2.2] Shilpa K. Sonar, Reshma V. Wagh, Prashant S. Niphadkar, Praphulla N. Joshi, Silpa S. Deshpande, Shobhana V. Awate, Enhanced Dual-Effect of Adsorption and Photodegradation of SiO₂ Embedded TiO₂ Hybrid Catalyst for Improved Decolourization of Methylene Blue, *Water, Air, & Soil Pollution*, **224**, 1726–1737 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1726-7>
- [2.3] Miki Inada, Naoya Enomoto, Junichi Hojo, Fabrication and structural analysis of mesoporous silica-titania for environmental purification, *Microporous and Mesoporous Materials*, **182**, 173–177 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.039>
- [2.4] Xiayi Yao, Chunbao Zhao, ru He, Xiaoheng Liu, Highly crystalline and silica-embedded titania rhombic shaped nanoparticles with mesoporous structure and its application in photocatalytic degradation of organic compound, *Materials Chemistry and Physics*, **141**, 705–712 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.067>
- [2.5] Zhang Juan, Zhao Dishun, Yang Liyan, Li Yongbo, Photocatalytic oxidation dibenzothiophene using TS-1, *Chemical Engineering Journal*, **156**, 528–531 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.032>
- [2.6] Igor Krivtsov, Marina Ilkaeva, Viacheslav Avdin, Sergei Khainakov, Jose R. Garcia, Salvador Ordóñez, Eva Diaz, Laura Faba, A hydrothermal peroxo method for preparation of highly crystalline silica–titania photocatalysts, *Journal of Colloid and*

- Interface Science*, **444**, 87–96 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.044>
- [2.7] David Ollis, Photocatalyzed and photosensitized conversion of organic dyes on porous and non-porous air–solid surfaces: Kinetic models reconsidered, *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**, 111–116 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.039>
- [2.8] M. Le Behec, N. Kinadjian, D. Ollos, R. Backov, S. Lacombe, Comparison of kinetics of acetone, heptane and toluene photocatalytic mineralization over TiO₂ microfibers and Quartzel® mats, *Applied Catalysis B: Environmental*, **179**, 78–87 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.015>
- [2.9] Catherine Galindo, Patrice Jacques, André Kalt, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: Comparative mechanistic and kinetic investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **130**, 35–47 (2000). [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00199-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00199-9)
- [2.10] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **81**, 439–457 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.11.022>
- [2.11] Cláudia Gomes da Silva, Joaquim Luís Faria, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **155**, 133–143 (2003). [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00374-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00374-X)
- [2.12] Gun Dae Lee, Soon Ki Jung, Yeon Ju Jeong, Jin Hwan Park, Kwon Take Lim, Byung Hyun Ahn, Seong Soo Hong, Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over titanium silicalite (TS-1) catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **239**, 197–208 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00389-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00389-7)
- [2.13] Yang Luo, David F. Ollis, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity, *Journal of Catalysis*, **163**, 1–11 (1996). <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0299>
- [2.14] Sang Bum Kim, Sung Chang Hong, Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**, 305–315 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00274-0)
- [2.15] Sihem Helali, Frederic Dappozze, Satoshi Horikoshi, Thu Hoai Bui, Nathalie Perol, Chantal Guillard, Kinetics of the photocatalytic degradation of methylamine: Influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **255**, 50–57 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.12.022>

- [2.16] 草壁克己・増田隆夫、反応工学、三共出版、(2010).
- [2.17] Zhaoyue Li, Xintong Zhang, Shunsuke Nishimoto, Taketoshi Murakami, Akira Fujishima, Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde by highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays, *Environmental Science and Technology*, **42**, 8547–8551 (2008). <https://doi.org/10.1021/es8016842>
- [2.18] Birger Hauchecorne, Dieter Terrens, Sammy Verbruggen, Johan A. Martens, Herman Van Langenhove, Kristof Demeestere, Silvia Lenaerts, Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **106**, 630–638 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.026>
- [2.19] C. L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocellà, V. Capucci, Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, **146**, 123–130 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.047>
- [2.20] Yuko Matsukawa, Shingo Hirata, Miki Inada, Naoya Enomoto, Junichi Hojo, Katsuro Hayashi, Kinetic effects of polymorphs and surface areas on adsorption and photocatalytic decomposition of acetaldehyde on titania, *Chemical Engineering Journal*, **397**, 125422 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125422>

第 3 章参考文献

- [3.1] Jing Cao, Bangde Luo, Haili Lin, Benyan Xu, Shifu Chen, Thermodecomposition synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, **111–112**, 288–296 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.010>
- [3.2] Chen, Hsin-Kai, Chen, Wen-Fan, Pramod Koshy, Esmaeil Adabifiroozjaei, Liu, Rong, Leigh R. Sheppard, Charles Christopher Sorrell, Effect of tungsten-doping on the properties and photocatalytic performance of titania thin films on glass substrates, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **67**, 202–210 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.016>
- [3.3] A,Hameed, M. A. Gondal, Z. H. Yamani, Effect of transition metal doping on photocatalytic activity WO₃ for water splitting under laser illumination: role of 3d-orbitals, *Catalysis Communications*, **5**, 715–719 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.09.002>
- [3.4] Li Zhang, Mingke Win, Wei Yu, Winghong Zhang, Hongyong Zie, Zhiguo Sun, Wian Shao, Zinglue Guo, Luhan Hao, Yongjun Zheng, Zhanhu Guo, Heterostructured TiO₂/WO₃ Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Toluene under Visible Light, *Journal of The Electrochemical Society*, **164**, H1086–H1090 (2017).

<https://doi.org/10.1149/2.0881714jes>

- [3.5] Taeseok Choi, Jung-Sik Kim, Jung Hyeun Kim, Influence of alkoxide structures on formation of TiO₂/WO₃ heterojunctions for photocatalytic decomposition of organic compounds, *Advanced Powder Technology*, **27**, 2061–2065 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.07.016>
- [3.6] Taeseok Choi, Jung-Sik Kim, Jung Hyeun Kim, Transparent nitrogen doped TiO₂/WO₃ composite films for self-cleaning glass applications with improved photodegradation activity, *Advanced Powder Technology*, **27**, 347–353 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.01.005>
- [3.7] Wai Hong Lee, Chin Wei Lai, Sharifah Bee Abd Hamid, One-Step Formation of WO₃-Loaded TiO₂ Nanotubes Composite Film for High Photocatalytic Performance, *Materials*, **8**, 2139–2153 (2015). <https://doi.org/10.3390/ma8052139>.
- [3.8] M. R. Bayati, F. Golestani-Fard, A. Z. Moshfegh, Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO₃-loaded TiO₂ nano-porous layers, *Applied Catalysis A: General*, **382**, 322–331 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.017>
- [3.9] E. Valova, J. Georgieva, S. Arnyanov, S. Sotiropoulos, A. Hubin, K. Baert, M. Raes, Morphology, Structure and Photoelectrocatalytic Activity of TiO₂/WO₃ Coating Obtained by Pulsed Electrodeposition onto Stainless Steel, *Journal of The Electrochemical Society*, **157**, D309–D315 (2010). <https://doi.org/10.1149/1.3356001>
- [3.10] Fei Chang, Jie Wang, Jieru Luo, Junrong Sun, Baoqing Deng, Xuefeng Hu, Enhanced visible-light-driven photocatalytic performance of mesoporous W-Ti-SBA-15 prepared through a facile hydrothermal route, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **499**, 69–78 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.013>
- [3.11] Zhengqing Cai, Xiaodi Hao, Xianbo Sun, Penghui Du, Wen Liu, Jie Fu, Highly active WO₃@anatase-SiO₂ aerogel for solar-light-driven phenanthrene degradation: Mechanism insight and toxicity assessment, *Water Research*, **162**, 369–382 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.017>
- [3.12] Roe Hoan Yoon, Talat Salman, Gabrielle Donnay, Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, **70**, 483–493 (1979). [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90056-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90056-0)

第 4 章参考文献

- [4.1] María V. Zakharova, Freddy Kleitz, Frédéric-Georges Fontaine, Lewis acidity quantification and catalytic activity of Ti, Zr and Al-supported mesoporous silica, *Dalton Transactions*, **46**, 3864–3876 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7dt00035a>

- [4.2] Cristian D. Miranda M., Alfonso E. Ramírez S., Sonia Gaona Jurado, Carlos R. Vera, Superficial effects and catalytic activity of $\text{ZrO}_2\text{--SO}_4^{2-}$ as a function of the crystal structure, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **398**, 325–335 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.12.015>
- [4.3] Wei-Jye Wang, Yu-Wen Chen, Alumina–aluminum borates as solid acid catalysts, *Catalysis Letters*, **10**, 297–304 (1991). <https://doi.org/10.1007/BF00772084>
- [4.4] J.A. Cecilia, C. García-Sancho, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Infantes-Molina, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for glycerol dehydration to value-added chemicals, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **83**, 342–354 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4411-2>
- [4.5] Xin Hong, Yunhe Li, Chang Gao, Yonghua Zhao, Ke Tang, Adsorption removing various basic nitrogen compounds from model diesel over allochroic silica gel, *Adsorption Science and Technology*, **36**, 1595–1611 (2018). <https://doi.org/10.1177/0263617418798101>
- [4.6] Ahron Hwang, Sungtak Kim, Geunjae Kwak, Seok Ki Kim, Hae-Gu Park, Seok Chang Kang, Ki-Won Jun, Yong Tae Kim, T. Low temperature oligomerization of ethylene over Ni/Al-KIT-6 catalysts, *Catalysis Letters*, **147**, 1303–1314 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2036-2>
- [4.7] Alexandru Popa, Viorel Sasca, Orsina Verdes, Albert Oszko, Preparation and catalytic properties of cobalt salts of Keggin type heteropolyacids supported on mesoporous silica, *Catalysis Today*, **306**, 233–242 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.045>
- [4.8] Fazle Subhan, Sobia Aslam, Zifeng Yan, Zhen Liu, U. J. Etim, Abdul Wadood, Rooh Ullah, Confinement of mesopores within ZSM-5 and functionalization with Ni NPs for deep desulfurization, *Chemical Engineering Journal*, **354**, 706–715 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.059>
- [4.9] Benjamin Umansky, Jozsef Engelhardt, W. Keith Hall, On the strength of solid acids, *Journal of Catalysis*, **127**, 128–140 (1991). [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90215-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90215-P)
- [4.10] R. Zhang, J. Jagiello, J. F. Hu, Z. -Q. Huang, J. A. Schwarz, A. Datye, Effect of WO_3 loading on the surface acidity of $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite oxides, *Applied Catalysis A: General*, **84**, 123–139 (1992). [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80111-O](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80111-O)
- [4.11] C. Lee, D. J. Parrillo, R. J. Gorte, W. E. Farneth, Relationship between differential heats of adsorption and Brønsted acid strengths of acidic zeolites: H-ZSM-5 and H-Mordenite, *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 3262–3268 (1996). <https://doi.org/10.1021/ja953452y>

- [4.12] D. R. Brown, C. N. Rhodes, A new technique for measuring surface acidity by ammonia adsorption, *Thermochimica Acta*, **294**, 33–37 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03139-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03139-5)
- [4.13] M. L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure, *Applied Catalysis A: General*, **183**, 231–239 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00059-9)
- [4.14] František Mikšík, Takahiko Miyazaki, Kyaw Thu, Adsorption isotherm modelling of water on nano-tailored mesoporous silica based on distribution function, *Energies*, **13**, 4247 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13164247>
- [4.15] 蒸留・蒸気圧・気液平衡・物性推算、アントワン式、http://sohe.com/Antoine_Eq.htm、参照 2021.2.5.
- [4.16] 古川淳二・三枝武夫・鶴田禎二・藤井弘保・川崎明裕・多々納俊雄、アルミナによるアセトアルデヒドの高重合、*工業化学雑誌*、**62**, 1926–1929 (1959).
- [4.17] 三枝武夫、アセトアルデヒドの重合、*有機合成化学*、**19**, 254–260 (1961).
- [4.18] Lis Sopyan, Mitsuru Watanabe, Sadao Murasawa, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **98**, 79–86 (1996). [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04328-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(96)04328-6)
- [4.19] Hongmei Hou, Hisashi Miyafuji, Shiro Saka, Photocatalytic activities and mechanism of the supercritically treated TiO₂-activated carbon composites on decomposition of acetaldehyde, *Journal of Materials Science*, **41**, 8295–8300 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1009-4>
- [4.20] S. Inagaki, Y. Fukushima, Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 667–672 (1998). [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00075-4)
- [4.21] Aki A. Hassanali, Sherwin J. Singer, Model for the water–amorphous silica interface: The undissociated surface, *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 11181–11193 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp062971s>

謝辞

本研究を遂行するにあたり、九州大学中央分析センター兼総合理工学府物質理工学専攻担当の稲田幹准教授には、実験方法、その他研究方針などにつきまして、多くのご指導、ご鞭撻を賜りました。心より厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、九州大学総合理工学研究院物質科学部門の島ノ江憲剛教授、九州大学総合理工学研究院物質科学部門の永長久寛教授、熊本大学大学院自然科学研究科の木田徹也教授には、終始手厚いご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

九州大学中央分析センター筑紫地区の皆様には、透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察、粒度分布測定、蛍光 X 線分析に際し、大変お世話になりました。九州大学先導物質化学研究所物質機能評価センターの皆様には、核磁気共鳴分析に際し、大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

九州大学工学研究院応用化学部門の林克郎教授、有明工業高等専門学校創造工学科の榎本尚也教授には、実験の進め方や資料の作成に関して大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

九州大学総合理工学研究院物質科学部門の飯久保智教授、九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系の城崎由紀准教授、各研究室所属の皆様には、三研究室合同勉強会を通して、本研究に対して有益なご意見、ご助言を戴きました。厚く御礼申し上げます。

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所の Mikšik 学術研究員には水蒸気吸着熱測定にあたり有益なご意見、適切な助言を戴きました。心より御礼申し上げます。

各種分析装置を利用するにあたり、装置メーカーの営業担当者および技術担当者の皆様には装置の保守から使い方、時には結果の考察について、多くのご助言、ご協力、励まし等を戴きました。心より感謝いたします。

稲田研究室の皆様にはコロナ禍で思うように研究活動を進められない中でも、公私ともにご助言、ご協力等戴き深く感謝いたします。

最後に、本論文を作成するにあたり家族の理解と協力に心より感謝いたします。