

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	与儀 千尋 (よぎ ちひろ)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	甲 第 719 号
○授与年月日	2011 年 3 月 31 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項 学位規則第 4 条第 1 項
○学位論文の題名	ゾル-ゲル法による Au-TiO ₂ 光触媒複合膜の作製
○審査委員	(主査) 小島 一男 (立命館大学生命科学部教授) 小堤 和彦 (立命館大学生命科学部教授) 稲田 康宏 (立命館大学生命科学部教授) 幸塚 広光 (関西大学化学生命工学部教授)

<論文の内容の要旨>

光触媒の活性評価に用いられるメチレンブルー(MB)色素水溶液の光触媒分解時における脱メチル化反応を吸収スペクトルにより解析する手法を提案した。MB 水溶液中の MB を TiO₂ 光触媒膜で分解したときの吸収スペクトルを、Lambert-Beer の法則および掃き出し法(Gauss-Jordan method)という計算法を用いて MB 系色素(MB およびその脱メチル化物)の光吸収スペクトルに分離し、これら色素のモル濃度変化を算出した。また、分解後の MB 水溶液の高速液体クロマトグラフ(HPLC)分析から、脱メチル化反応過程において *N,N'*-dimethylthionin が生成することを明らかにした。さらに、市販 MB 系色素の HPLC 分析から純粋な MB 系色素の光吸収スペクトルを初めて求め、¹H-NMR 分析結果とあわせて、これら色素の純度について議論した。

ゾル-ゲル法および光析出法により作製した Au 微粒子担持 TiO₂ 膜では、含有しない膜よりも、嫌気下において MB が還元されてロイコ MB が生成しやすく、好気下では高い光触媒活性を示した。この結果は、Au 微粒子が励起電子のトラップとなって電荷分離効率が向上するため光触媒活性が高くなったことを示すと考えられる。

ポリビニルピロリドンで保護した Au 微粒子を大小 2 種類(粒径 2.0±0.7 および 7.9±3.1 nm)合成し、それらを用いて Au 微粒子含有 TiO₂ 膜を作製した。大きな粒子はアナターゼ-ルチル相転移を抑制し、小さな粒子はアナターゼの結晶化を促進させることがわかった。光触媒活性は、小さな Au 微粒子を含有させて 500 °C で熱処理して作製した膜において最も高く、Ti-K 殻 X 線吸収端近傍微細構造(XANES)測定より、この膜には活性点と考え

られている 5 配位 Ti サイトがより多く存在することがわかった。

<論文審査の結果の要旨>

本論文は、色素水溶液を用いる光触媒活性評価法について新規提案を行い、また高い光触媒活性を示す金微粒子含有二酸化チタン膜を作製して高活性の要因を解明しているもので、以下の点において評価することができる。

1. 光触媒の活性評価に用いられるメチレンブルー(MB)色素水溶液の光触媒分解時における脱メチル化反応について、光吸収スペクトル測定から詳細に解析する手法を提案した。この手法は新しい光触媒活性評価法として、今後、広く光触媒研究に利用されるものと期待される。
2. 光触媒分解後の MB 水溶液の高速液体クロマトグラフ(HPLC)分析から、脱メチル化反応過程において *N, N'*-dimethylthionin が生成されることを初めて明らかにした。また、市販 MB 系色素の HPLC およびプロトン NMR 分析から、これら色素の光吸収スペクトルを初めて得ることに成功した。
3. ゴールゲル法および光析出法により作製した金微粒子含有二酸化チタン膜では、含有しない膜よりも、嫌気下において MB が還元されてロイコ MB が生成しやすく、好気下では高い光触媒活性を示したことから、金微粒子が励起電子のトラップとなって電荷分離効率が向上するため光触媒活性が高くなったことを明らかにした。
4. ポリビニルピロリドンで保護した金微粒子を大小 2 種類合成し、これを用いて金微粒子含有二酸化チタン膜を作製した。大きな金微粒子はアナターゼルチル相転移を抑制し、小さなものはアナターゼの結晶化を促進することを見出した。小さな金微粒子含有膜は高い光触媒活性を示したが、それは活性点と考えられる 5 配位チタンサイトが多く存在するためであることを明らかにした。

本論文の審査に関して、2011 年 1 月 31 日 (月) 15 時 00 分～16 時 20 分、生命科学部・薬学部演習室 1 において公聴会を開催し、申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者と儀千尋に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、試料の作製法、光触媒反応機構、光触媒活性の主要因などの質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の主査は、本論文提出者と本学大学院理工学研究科フロンティア理工学専攻博士課程在学期間中に、研究指導を通じ、日常的に研究討論を行ってきた。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

本論文提出者は、本学学位規程第 18 条第 1 項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、本論文提出者が十分な学識を有し、課程博士学位に相応しい学力を有

していると確認した。

以上の諸点を総合し、本論文提出者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することを適当と判断する。