

学位論文題名

Double-Beam Photoacoustic Spectroscopic Studies  
on Transient Photoabsorption and Photocatalytic Reaction  
of Titanium(IV) Oxide Particles

（二重励起光音響分光法による酸化チタン(IV) 粒子の過渡光吸収と  
光触媒反応特性の評価）

学位論文内容の要旨

酸化チタン光触媒は、光安定性や酸化還元力に優れ、入手が容易で無毒であることから、実用化が最も進んでいる光触媒である。光触媒反応は、光吸収により生じた励起電子と正孔により進行するが、それらの大部分は反応に寄与することなく再結合しており、その再結合の速度は結晶欠陥により支配されていると考えられている。したがって、結晶欠陥の密度は光吸収と同様に、光触媒反応における重要な物性である。従来、結晶欠陥の評価法としては、分光学的な手法がよく用いられてきたが、粉末試料のような強散乱体の光吸収の評価においては、光散乱が測定上の問題となり正確な測定が難しい。そこで、本研究では光吸収評価に光音響分光法を用いることによってこの点を克服し、光吸収特性および欠陥に起因した光吸収の評価を行った。この分光法は、励起種が脱励起する際に放出される熱エネルギーを音波として検出することにより、物質の光吸収を評価するというものであり、光散乱の影響を受けることなく、高感度かつ高精度の光吸収測定が可能である。本論文では、新たに開発した二重励起光音響分光法を酸化チタン粒子に適用することにより光触媒反応の特性評価を行ったものである。

本論文は6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、従来の光音響分光法を改良した二重励起光音響分光法を開発した。これは従来の分光法では成し得なかった励起光照射下での光吸収、つまり、光触媒反応がおこる「その場」での光吸収特性を知ることができる。励起光照射下で機能する光触媒にとって、きわめて適切な評価法であると考えられる。また、雰囲気制御型の測定セルを用いることにより、光触媒反応に起因した光吸収の変化も同時に測定を行った。

第3章では、従来の光音響分光法を酸化チタン粉末に適用し、光吸収特性評価法をおこなうとともに、測定装置の妥当性を確認した。さらに、第2章で開発した、二重励起光音響分光法を用いることによって、酸化チタン粒子上で光触媒反応により生成した2種類の中間体に起因した過渡吸収を検出した。1つめは、酸化チタンに電子が蓄積することによ

り生じた3価のチタンイオン種 ( $Ti^{3+}$ ) に由来するものである。これは、酸化チタンの結晶欠陥を反映するものであると考えられており、光触媒活性との相関関係が報告されている。2つめは、捕獲正孔もしくは過酸化物種に由来するものであり、これが雰囲気中の酸素との反応によって形成されたものであることが示唆された。これらの中間体の検出においては、すでに他の研究により報告されているものもあるが、その多くは測定上の制限により、実際の光触媒反応が起こる条件とはかけ離れた特別な条件下において測定されたものである。したがって、二重励起光音響分光法は実際の光触媒反応の条件に極めて近い場での酸化チタンの中間体を検出する手法であるといえる。

第4章では、第3章で得られた測定結果をもとに、二重励起光音響分光法を時間分解測定に発展させることにより、 $Ti^{3+}$ 種の生成・減少の時間的挙動を追跡した。光励起により生じた  $Ti^{3+}$ の飽和値は、光化学的に定量された  $Ti^{3+}$ の密度と対応しており、光音響分光法が、酸化チタンの  $Ti^{3+}$ 種を簡便かつ正確に測定する手法として有用であることが示された。また、この  $Ti^{3+}$ 種の反応性と還元反応の光触媒活性が相関関係にあることを見だし、これらが電子の移動度に大きな影響を受けていることが示唆された。また、これは新たな光触媒の評価法として適用可能であると考えられる。

光音響分光法を半導体光触媒表面のような光化学反応が起こりうる場に適用すると、反応にともなう再結合率や反応熱の変化、気体生成および消費なども光音響信号に寄与し、再結合による熱に加え光触媒反応にともなう成分も同時に観測されることが考えられる。そこで、第5章では、周波数分解光音響分光測定を行うことにより、これらの各成分を分離し、光触媒反応の追跡を行った。また、この測定により得られる共鳴周波数は、雰囲気中の成分を定性的に評価でき、酸素の有無に起因した光触媒反応の違いが観測された。また、光触媒反応に起因した光音響信号として反応熱を検出することに成功し、その周波数特性が、光触媒反応に関与する活性種の寿命測定に適用できることが示唆された。

第6章では本論文の総括を述べた。

以上より、本研究において二重励起光音響分光法を用いることにより、酸化チタン光触媒の中間体に起因した過渡吸収を測定し、それらの挙動を解析することで、光音響分光法が新たな光触媒評価法として有用であるということが示された。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 谷 文 章  
副 査 教 授 太 田 信 廣  
副 査 教 授 嶋 津 克 明  
副 査 助 教 授 阿 部 竜

学 位 論 文 題 名

## Double-Beam Photoacoustic Spectroscopic Studies on Transient Photoabsorption and Photocatalytic Reaction of Titanium(IV) Oxide Particles

(二重励起光音響分光法による酸化チタン(IV)粒子の過渡光吸収と  
光触媒反応特性の評価)

酸化チタン光触媒は、光安定性や酸化還元力に優れ、入手が容易で無毒であることから、実用化が最も進んでいる光触媒である。光触媒反応は、光吸収により生じた励起電子と正孔により進行するが、それらの大部分は反応に寄与することなく再結合しており、その再結合の速度は結晶欠陥により支配されていると考えられている。したがって、結晶欠陥の密度は光吸収と同様に、光触媒反応における重要な物性である。従来、結晶欠陥の評価法としては、分光学的な手法がよく用いられてきたが、粉末試料のような強散乱体の光吸収の評価においては、光散乱が測定上の問題となり正確な測定が難しい。そこで、本研究では光吸収評価に光音響分光法を用いることによってこの点を克服し、光吸収特性および欠陥に起因した光吸収の評価を行った。この分光法は、励起種が脱励起する際に放出される熱エネルギーを音波として検出することにより、物質の光吸収を評価するというものであり、光散乱の影響を受けることなく、高感度かつ高精度の光吸収測定が可能である。本論文では、新たに開発した二重励起光音響分光法を酸化チタン粒子に適用することにより光触媒反応の特性評価を行ったものである。

本論文は6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、従来の光音響分光法を改良した二重励起光音響分光法を開発した。これは従来の分光法では成し得なかった励起光照射下での光吸収、つまり、光触媒反応がおこる「その場」での光吸収特性を知ることができる。励起光照射下で機能する光触媒にとって、きわめて適切な評価法であると考えられる。また、雰囲気制御型の測

定セルを用いることにより、光触媒反応に起因した光吸収の変化も同時に測定を行った。

第3章では、従来の光音響分光法を酸化チタン粉末に適用し、光吸収特性評価法を行うとともに、測定装置の妥当性を確認した。さらに、第2章で開発した、二重励起光音響分光法を用いることによって、酸化チタン粒子上で光触媒反応により生成した2種類の間体に起因した過渡吸収を検出した。1つめは、酸化チタンに電子が蓄積することにより生じた3価のチタンイオン種 ( $Ti^{3+}$ ) に由来するものである。これは、酸化チタンの結晶欠陥を反映するものであると考えられており、光触媒活性との相関関係が報告されている。2つめは、捕獲正孔もしくは過酸化物種に由来するものであり、これが雰囲気中の酸素との反応によって形成されたものであることが示唆された。これらの中間体の検出においては、すでに他の研究により報告されているものもあるが、その多くは測定上の制限により、実際の光触媒反応が起こる条件とはかけ離れた特別な条件下において測定されたものである。したがって、二重励起光音響分光法は実際の光触媒反応の条件に極めて近い場での酸化チタンの中間体を検出する手法であるといえる。

第4章では、第3章で得られた測定結果をもとに、二重励起光音響分光法を時間分解測定に発展させることにより、 $Ti^{3+}$ 種の生成・減少の時間的挙動を追跡した。光励起により生じた  $Ti^{3+}$ の飽和値は、光化学的に定量された  $Ti^{3+}$ の密度と対応しており、光音響分光法が、酸化チタンの  $Ti^{3+}$ 種を簡便かつ正確に測定する手法として有用であることが示された。また、この  $Ti^{3+}$ 種の反応性と還元反応の光触媒活性が相関関係にあることを見だし、これらが電子の移動度に大きな影響を受けていることが示唆された。また、これは新たな光触媒の評価法として適用可能であると考えられる。

光音響分光法を半導体光触媒表面のような光化学反応が起こりうる場に適用すると、反応にともなう再結合率や反応熱の変化、気体生成および消費なども光音響信号に寄与し、再結合による熱に加え光触媒反応にともなう成分も同時に観測されると考えられる。そこで、第5章では、周波数分解光音響分光測定を行うことにより、これらの各成分を分離し、光触媒反応の追跡を行った。また、この測定により得られる共鳴周波数は、雰囲気中の成分を定性的に評価でき、酸素の有無に起因した光触媒反応の違いが観測された。また、光触媒反応に起因した光音響信号として反応熱を検出することに成功し、その周波数特性が、光触媒反応に関与する活性種の寿命測定に適用できることが示唆された。

第6章では本論文の総括を述べた。

以上より、本研究において二重励起光音響分光法を用いることにより、酸化チタン光触媒の中間体に起因した過渡吸収を測定し、それらの挙動を解析することで、光音響分光法が新たな光触媒評価法として有用であるということが示された。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。