



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of a Reliable Method to Evaluate Photocatalytic Activity by Colorimetric Analysis without Using Organic Dyes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Fitri Rizki Amalia
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7167号
Issue Date	2022-12-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87956
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Fitri_Rizki_Amalia_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏名 Fitri Rizki Amalia

審査委員 主査 教 授 ヴァスデヴァンピライ・ビジュ
副査 教 授 神谷裕一
副査 名誉教授 大谷文章（北海道大学）
副査 助 教 高島舞（名古屋大学大学院工学研究科）

学 位 論 文 題 名

Development of a Reliable Method to Evaluate Photocatalytic Activity by
Colorimetric Analysis without Using Organic Dyes
(有機色素を用いない比色法による高信頼性光触媒活性試験法の開発)

環境浄化や光エネルギー変換に応用可能な新規光触媒材料の開発に関する報告が著しく増加している。これらの研究のなかで、光触媒活性を評価する方法として、有機色素の分解・退色がきわめて多く採用されている。しかし、光触媒ではなく色素そのものが光を吸収して退色する色素増感機構も存在することが報告されており、とくに可視光照射下における光触媒活性の評価には不適切である。色素退色評価法のひくい信頼性があきらかになっているにもかかわらず、色素退色評価法による光触媒活性評価の報告はふえつづけている。その理由は、とくに機器分析設備が不十分な研究環境における研究者が、比較的容易に入手できる分光光度計または比色計をもちいる色素退色評価法以外の分析法を利用できないことにある。したがって、この問題を解決するためには、色素退色評価法が不適切であることを指摘するだけではなく、分光光度計または比色計だけをつかって真の光触媒活性を評価できる信頼性のたかい手法を開発する必要がある。申請者の研究目的は、有機色素を使用せずに光触媒活性を評価するための信頼できる比色法を開発することにある。第I章では、これらの背景と目的を要約している。

第II章では、有機色素を反応基質、酸化チタンを光触媒としてもちいる従来の光触媒反応系の例としてローダミンB (RhB) の退色反応と、有機色素を使用しない反応、すなわち、(a) 無酸素雰囲気下におけるメタノール脱水素反応 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$) および (b) 空気存在下におけるホルムアルデヒドの酸化分解 ($\text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) について、見かけの量子効率 (AQE) の波長依存性である作用スペクトル解析をおこなった。すべての光触媒反応系において、酸化チタンが光を吸収する紫外光領域では、作用スペクトルは光触媒である酸化チタンの拡散反射スペクトルに類似していたが、可視光照射下におけるRhBの退色反応の作用スペクトルはRhBの吸収スペクトルに類似し、真の光触媒反応ではない色素増感反応であることがしめされた。一方、照射波長領域においてほとんど光吸収がないメタノールやホルムアルデヒド

の反応では、真の光触媒活性を評価できることが確認された。(a) のメタノールの脱水素反応によって生成し、(b) の反応基質であるホルムアルデヒドは、そのままの状態では、分光光度計による定量は困難であるため、ガスクロマトグラフなどの分析機器が必要であるが、誘導体化すれば分光光度計などにより分析可能であることに着目した。

第III章では、真の光触媒活性を評価するための比色法によるホルムアルデヒド分析について検討した。ホルムアルデヒドは、光触媒反応後に、従来から利用されているHantzsch反応により比較的高い吸光係数をもつ黄色のジアセチルジヒドロルチジン（モル吸光係数：約 $8,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (412 nm)）に誘導体化した。10種類の市販酸化チタンをもちい、(a)、(b) 両反応をおこない、ホルムアルデヒドにくわえて各種生成物をガスクロマトグラフィーおよび液体クロマトグラフィーにより定量した。各反応における酸化還元物質収支すなわち電子と正孔の消費量比、あるいは、基質消費量と生成物生成量比が妥当であることを確認し、(a) では通常測定する水素生成量のかわりにホルムアルデヒド生成量を、(b) では通常測定する二酸化炭素量のかわりにホルムアルデヒド消費量を比色法によって測定することによって光触媒活性を評価できることをしめした。

第IV章では、紫外または可視光照射下での光触媒活性を評価するためのホルムアルデヒド比色分析法をつかって3種類の市販酸化チタン（紫外光のみに応答するもの1種と可視光にも応答するもの2種）光触媒をもちいて検討した。紫外光しか吸収しない光触媒でも可視光照射下においてRhB退色反応が進行したが、可視光照射下の(a) の反応ではいずれの酸化チタンも不活性であった。また(b) では、可視光照射下において、可視光応答性のものだけが活性をしめしたことから、ホルムアルデヒド比色分析法によって真の光触媒反応を評価できることがあきらかになった。

第V章ではこれらの結果を要約するとともに、結論と今後の展望がしめされている。本研究でえられた成果は、分析機器が不足している研究室においても、ホルムアルデヒド比色法分析によって、真の光触媒活性を評価できることをしめしたものである。信頼性がたかく、かつ、高価な分析機器を使用しないでも測定が可能な光触媒活性評価の開発に成功した本研究は、光触媒反応に関する研究を科学的に正しく公正に導くマイルストーンの1つになるものと考えられる。

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（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。