



Title	Synthesis of Nanoporous and Layered Materials for the Establishment of Eco-friendly Material and Chemical Conversion Processes
Author(s)	栞原, 泰隆
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/58323">https://hdl.handle.net/11094/58323</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	くわ  はら  やす  たか 菜  原  泰  隆
博士の専攻分野の名称	博  士  (工  学)
学  位  記  番  号	第   2  4  5  7  8   号
学  位  授  与  年  月  日	平  成  23  年  3  月  25  日
学  位  授  与  の  要  件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学  位  論  文  名	Synthesis of Nanoporous and Layered Materials for the Establishment of Eco-friendly Material and Chemical Conversion Processes (環境調和型物質・化学変換プロセスの構築を目的としたナノ多孔体および層状化合物の合成)
論  文  審  査  委  員	(主査) 教  授  山  下   弘  巳  (副査) 教  授  田  中   敏  宏    教  授  藤  本   愼  司

## 論 文 内 容 の 要 旨

科学技術の目覚ましい進歩が我々の生活に多大な恩恵をもたらす一方で、世界規模での地球温暖化・環境汚染・廃棄物処理などの問題は深刻化しつつある。このため、『グリーンサステナブルケミストリー』の理念に則った環境浄化技術・資源循環型化学プロセスの構築が急務となっている。本論文では地球環境に配慮した環境調和型物質・化学変換プロセスの構築を目的とし、ナノ多孔体および層状化合物の特性を生かした新しい触媒の設計、廃棄物を原料とした高付加価値材料への変換プロセスの創成を行うとともに、種々の有用な触媒反応への応用と触媒の詳細なキャラクタリゼーションを行った。

第1章では、本研究の背景、目的および各章の概要を述べた。

第2章では、TiO<sub>2</sub>表面における反応ダイナミクスを吸着現象と関連付けて述べるとともに、TiO<sub>2</sub>とナノレベルで構造が制御された吸着材（ゼオライト、メソポーラスシリカ）とを組み合わせることで、環境内に希薄に存在する汚染物質を吸着濃縮し、高効率で分解することのできる光触媒系を創成した。また、このような複合型光触媒においてTiO<sub>2</sub>の光触媒活性は、担体の表面親疎水性に大きく依存することを明らかにした。

第3章では、FAU型ゼオライトを用いて酸・熱処理条件の最適化を図り、これまでにない超疎水性ゼオライトを調製した。このような超疎水性ゼオライトをTiO<sub>2</sub>光触媒の担体に利用したところ、水中・大気中の有機物を効率よく吸着濃縮・分解するだけでなく、酸素を酸化剤としたオレフィンのエポキシ化反応にも高い活性を示した。

第4章、第5章では、シリカナノ多孔体の表面疎水性改善の試みとして、フッ素を含有したTriethoxyfluorosilaneを用いてシリル化することにより、それぞれ、ゼオライトおよびメソポーラスシリカの細孔構造、大表面積を維持したまま表面の疎水化を達成することができた。疎水化したシリカナノ多孔体をTiO<sub>2</sub>光触媒の担体として利用した場合、アルコールやアルデヒドの分解反応において光触媒活性を飛躍的に向上させるだけでなく、細孔内でのTiO<sub>2</sub>粒子の結晶化が促進されることをXAFS測定により確認した。

第6章、第7章では、資源の有効利用、廃棄物処理問題への貢献を目的とし、製鉄プロセスにおいて多量に排出される高炉スラグを原料とし、安価で簡便な化学プロセスにより、それぞれ、(i) ハイドロキシアパタイトーゼオライト複合体、(ii) ハイドロタルサイト様化合物へと変換する技術を確認した。前者は複数の有機物に対し

て、後者は水中のリン酸イオンに対して優れた吸着能を示し、環境保全を目的とした吸着材として利用可能であることが示された。

第8章では、高炉スラグを原料として得られたハイドロタルサイト様化合物が、Knoevenagel縮合反応、エステル交換反応、アルキル芳香族の酸化反応などの種々の工業的に有用な化学反応にも高い活性を示し、多目的な固体塩基触媒として機能することを見出した。同化合物は焼成することにより異なる結晶構造・塩基特性を示した。特に複合酸化物状態においてはスラグ由来の不純物元素(Fe, Mn)の存在によって固体塩基性が向上し、類似塩基性化合物に比べ顕著な触媒活性の向上が見られた。

第9章では、高炉スラグを原料として得られたハイドロタルサイト様化合物が、1 atm CO<sub>2</sub>下におけるエポキシドからの環状カーボネートの合成反応に高い活性を示すことを見出した。

第10章では、高炉スラグを原料として得られたハイドロタルサイト様化合物が、植物油からのバイオディーゼル合成反応に高い活性を示すことを見出した。スラグ由来の不純物元素が構造内に固溶することで、耐二酸化炭素被毒特性が発現し、大気中での焼成後および大気中露曝後においても触媒活性の維持が確認された。

第11章では本論文の総括を行った。

## 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では地球環境に配慮した環境調和型物質・化学変換プロセスの構築を目的とし、ナノ多孔体および層状化合物の特性を活かした新しい触媒の設計、廃棄物を原料とした高付加価値材料への変換プロセスの創成を行うとともに、種々の有用な触媒反応への応用と触媒の詳細なキャラクタリゼーションを行っている。

本論文は以下のように要約される。

(1) 光触媒である TiO<sub>2</sub> とナノレベルで構造が制御された吸着材（ゼオライト、メソポーラスシリカ）とを組み合わせることで、環境内に希薄に存在する汚染物質を吸着濃縮し、光エネルギーのみを利用して高効率に除去可能なクリーンな環境浄化システムを創成している。また、このような複合型光触媒において TiO<sub>2</sub> の光触媒活性は、担体の表面親疎水性に大きく依存することを明らかにしている。

(2) ナノ多孔体の細孔内に疎水的な表面環境場を構築する方法として、(i) 酸・熱処理法、(ii) フッ素含有シランカップリング剤を用いた化学修飾法を新たに提案している。このようにして得られた疎水性ナノ多孔体を TiO<sub>2</sub> 光触媒の担体に利用することで、更なる光触媒活性の向上を達成するとともに、多孔体表面環境が TiO<sub>2</sub> 光触媒の局所構造に与える影響を明らかにしている。

(3) 資源の有効利用、廃棄物処理問題への貢献を目的とし、製鉄プロセスにおいて多量に排出される高炉スラグを原料とし、安価で簡便な化学プロセスにより、(i) ハイドロキシアパタイトーゼオライト複合体、(ii) ハイドロタルサイト様化合物へと変換する技術を確認している。前者は複数の有機物に対して、後者は水中のリン酸イオンに対して優れた吸着能を示し、環境保全を目的とした吸着材として利用可能であることが示されている。

(4) 高炉スラグを原料として得られたハイドロタルサイト様化合物が、Knoevenagel 縮合反応、エステル交換反応、アルキル芳香族の酸化反応、CO<sub>2</sub> とエポキシドからのカーボネート合成反応、植物油からのバイオディーゼル合成反応などの種々の工業的に有用な化学反応に高い活性を示し、多目的な固体塩基触媒として機能することを見出している。特に酸化物の状態においてはスラグ由来の不純物元素の存在により、固体塩基性の増大、耐二酸化炭素被毒特性の発現など、いくつかの利点があることを見出している。

以上のように、本論文はナノ多孔体の特性を活かした新しい触媒設計、廃棄物を原料とした高付加価値材料への新規な変換プロセスの創成を行っており、材料工学分野の基礎・応用面に、ひいてはグリーン・サステナブル・プロセスにも大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。