

Title	Design and Application of Single-Site Photocatalyst Thin Films with Ordered Mesoporous Structure
Author(s)	堀内, 悠
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/58339">https://hdl.handle.net/11094/58339</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	堀内 悠
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24580 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	Design and Application of Single-Site Photocatalyst Thin Films with Ordered Mesoporous Structure (規則性メソ細孔構造を有するシングルサイト光触媒薄膜の設計と応用)
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 慎司

## 論文内容の要旨

本論文では、エネルギー・環境負荷の低減に貢献し得る実用性の高い材料開発を目指し、シングルサイト光触媒薄膜の開発、およびその超親水性薄膜、超撥水性薄膜、新規発光薄膜への応用を検討した。

第1章では、研究背景、研究目的、および論文の構成について述べた。

第2章では、シングルサイト光触媒活性点としてTi、V、Cr、Mo、W酸化物種を含有した透明なシングルサイト光触媒薄膜の開発に成功した。また、同薄膜が外部エネルギーの印加を必要とせず超親水性を示すこと、紫外光照射下では光誘起超親水性を発現することを見出した。

第3章では、構造規定剤の種類による表面特性制御を検討した。Ti含有メソポーラスシリカ薄膜の親水性が用いた構造規定剤の親水性部位の長さに依存して変化することを見出し、構造規定剤を適切に選択することで濡れ性の精密制御に成功した。また、同薄膜が有機物の光触媒分解反応、過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応に活性を示すことを明らかにした。

第4章では、熱耐久性の低い材料への親水性コーティングを目的とした焼成過程を経ないTi含有メソポーラスシリカ薄膜合成法の開発を行った。紫外光照射下で光触媒的に構造規定剤を分解除去できることを見出すとともに、ポリカーボネート基板への高親水性コーティングに成功した。

第5章では、第4章で開発した薄膜合成法を利用し、アルミニウムおよびアルミニウム合金基板への高親水性薄膜コーティングを検討した。ピーリング試験を通して薄膜と基板との高い密着性を確認するとともに、疎水的であった金属基板を高親水性へと改質することに成功した。

第6章では、Cr含有メソポーラスシリカ薄膜の光重合能を利用し、薄膜上でのポリエチレン(PE)合成による疎水的表面改質を検討した。FT-IR測定、SEM観察を通してPEの生成を明らかにした。また、PE被覆により、透明性を維持したまま表面を疎水的に改質することに成功した。

第7章では、超撥水性表面の形成を目指し、Ti含有メソポーラスシリカ薄膜上でのカーボンナノチューブ(CNT)の合成を検討した。マイクロ波を利用することで高活性なCo-Mo二元系触媒の担持に成功した。SEM・TEM観察、ラマン測定から、欠陥が少なく表面を緻密に覆ったCNTの生成を確認した。また、CNT合成後の薄膜は、水滴接触角 $165^\circ$ を示し、超撥水性表面の構築に成功した。

第8章では、光析出法によるTi含有メソポーラスシリカ薄膜への貴金属ナノ粒子の固定化とプラズモン共鳴効

果を利用した色素の増強発光を検討した。光析出の際の光照射時間を調節することにより、銀・金ナノ粒子のサイズ制御に成功した。貴金属ナノ粒子を含む薄膜では、ローダミン6G色素の発光強度がおよそ3倍にまで上昇することを見出すとともに、この発光増強効果には、貴金属ナノ粒子の粒子サイズが強く影響していることを明らかにした。

最後に第9章において、論文を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、薄膜材料の実用性の高さに着目し、エネルギー消費・環境負荷の低減を目指したシングルサイト光触媒薄膜の開発を行うとともに、超親水性薄膜材料、超撥水性薄膜材料、新規な発光薄膜材料への応用を行っている。

本論文は、以下のように要約される。

(1) 詳細なキャラクタリゼーションを通してメソスケールの細孔構造と孤立金属酸化物種の形成を確認し、シングルサイト光触媒活性点としてTi、V、Cr、Mo、W酸化物種を含有した透明なシングルサイト光触媒薄膜の開発に成功している。また、同薄膜が外部エネルギーの印加を必要とせず超親水性を示すこと、紫外光照射下では光誘起超親水性を発現することを見出し、優れた親水性薄膜材料の創製を実現している。さらに、構造規定剤の種類が材料の親水性に与える影響を見出し、親水性の精密な制御にも成功している。

(2) 様々な材料の高親水性表面改質を目的とした、Ti含有メソポーラスシリカ薄膜の新規合成法の開発を行っている。細孔構造の形成を促す構造規定剤の除去の際、従来法における高温焼成過程を経ず、紫外光照射により光触媒的に構造規定剤の分解除去が可能であることを見出し、同手法による細孔構造形成に成功している。従来法および新規合成法を適切に利用することにより、石英基板、アルミニウム基板のみならず、熱耐久性の低いポリカーボネート、アルミニウム合金基板への高親水性コーティングを実現している。

(3) 超撥水性表面の構築を目的とした、材料表面での疎水性物質合成を行っている。Cr含有メソポーラスシリカ薄膜のエチレンの光重合能を利用した同薄膜上でのポリエチレン合成、および触媒としてCo-Moをマイクロ波照射下で担持したTi含有メソポーラスシリカ薄膜上でのカーボンナノチューブ合成に成功するとともに、超撥水性への表面改質を実現している。

(4) 光析出法によるTi含有メソポーラスシリカ薄膜への貴金属ナノ粒子の固定化とプラズモン共鳴効果を利用した色素の増強発光を検討している。光析出による貴金属ナノ粒子担持の際、光照射時間を調節することによる担持銀・金ナノ粒子サイズの精密制御に成功している。さらに、担持貴金属ナノ粒子のプラズモン共鳴効果を利用したローダミン6G色素の発光増強を実現している。

以上のように、本論文は、シングルサイト光触媒薄膜の開発、およびその親水性、撥水性、発光薄膜材料への応用を実現している。また詳細なキャラクタリゼーションを通して局所構造を明らかにするとともに、局所構造や表面微細構造と濡れ性との関係を評価しており、材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する研究内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。