



Title	Design of Efficient TiO ₂ Photocatalyst using Nanoporous Structures
Author(s)	萬ヶ谷, 康弘
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/73564
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

論文内容の要旨

氏名 (萬ヶ谷 康弘)

論文題名

Design of Efficient TiO₂ Photocatalyst using Nanoporous Structures(規則性ナノ多孔体を利用した効率的 TiO₂ 光触媒システムの設計)

論文内容の要旨

我が国の化学産業が直面するエネルギー、資源、環境問題を解決するために、光エネルギーの触媒的活用が以前より図られて来た。光エネルギーの触媒的活用は、1972年に本多・藤嶋が光電気化学反応による水の分解を報告して以来、我が国が先導的立場を取り得る有力な技術である。酸化チタンに代表される半導体光触媒に光を照射すると、価電子帯の電子が伝導体へ励起され高い還元能を持つ電子が生成し、価電子帯には高い酸化能を有する正孔が生じる。光照射で生成する電子と正孔の一部が表面に達し、正孔は、表面吸着水を酸化してヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)を作り、励起された電子はプロトン還元して水素を発生させるか、酸素分子を還元してスーパーオキシドアニオン(O_2^-)を生成させる。これらのヒドロキシルラジカルやスーパーオキシドアニオンは高い反応性を持っているため、近傍の有機化合物を酸化分解させることが可能となる。この酸化力は典型的な酸化剤である塩素や過酸化水素、オゾンよりも強力であると言われているが、化学反応に応用する際には、活性・選択性の低さが課題となっている。

本論文では、その課題解決のために、光触媒である酸化チタンと多孔質体の複合型触媒のナノ構造制御や表面修飾を行うことにより、基質の拡散性を制御することで、選択性や効率の向上を狙った。具体的には、水素結合より強い相互作用であるカチオン- π 電子相互作用の導入を図り、酸化チタン担持メソポーラスシリカ内部にアルカリカチオンにより修飾された TiO₂/SiO₂ を合成し、フェノール光分解反応をモデル反応として本相互作用の効果を示した(第2章)。また、光触媒である球状酸化チタンを多孔質材料であるメソポーラスシリカで覆ったコアシェル型触媒を合成し、吸着能を付与することでメチレンブルーの光脱色反応効率が向上することを見出した(第3章)。更に、脱アルミニウム処理を施した高疎水性Yゼオライトに酸化チタンを固定化し、親水性の付与がシクロヘキサンの光エポキシ化反応活性を向上させることを明らかにした(第4章)。

【第1章】研究背景、研究目的および論文の構成について説明した。

【第2章】酸化チタン担持メソポーラスシリカ触媒にカチオンと π 電子系との強い相互作用を導入し、触媒活性へ及ぼす影響について調べた。カルボン酸で官能基化した MCM-41 メソポーラスシリカにアルカリ金属カチオンを固定化し、一連のアルカリ金属カチオン修飾 TiO₂/SiO₂ ハイブリッド触媒を調製した。アルカリ金属カチオンは芳香族分子の拡散性に影響を及ぼし、紫外線照射下での水中のフェノールの光触媒分解において著しく触媒活性が向上することを見出した。一方、 π 電子を有さないシクロヘキサノールの光触媒分解においては、活性の向上は観察されなかった。触媒活性と昇温分析によって見積もられた吸着エネルギーの間には相関が見られ、弱いカチオン- π 相互作用が可逆的なフェノールの吸着を誘起することで触媒活性が向上するものと考えられた。

【第3章】コアシェル触媒により吸着特性を付与し、光触媒性能に及ぼす影響を調べた。球状 TiO₂ 表面を薄いメソポーラスシリカ(MS)層で被覆することによりコアシェル型光触媒(TiO₂@MS)を合成した。本コアシェル構造触媒はUV光照射下における水中でのメチレンブルー分解反応において、非被覆の酸化チタン光触媒に比べ優れた触媒活性を示すことを見出した。

【第4章】光触媒の活性は触媒表面への基質分子の拡散が大きな影響を与える。本章では担体である多孔質シリカの親疎水性が有機分子の拡散性・反応性に与える影響を調べた。TiO₂光触媒を高度に疎水化したYゼオライトに固定化し、光触媒エポキシ化反応においてその触媒活性を評価した。疎水性のYゼオライトを担体に用いたところ、有機分子に対する高い親和性によりTiO₂表面への物質移動が促進され、光触媒活性が向上することを示した。

【第5章】本博士学位論文の総括を行った。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (萬ヶ谷 康弘 / Yasuhiro Magatani)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	藤本 慎司
	副 査	教授	小泉 雄一郎
論文審査の結果の要旨			
<p>近年、エネルギー、資源、環境問題を解決するために、光エネルギーの触媒の活用は盛んに研究されている。本博士論文研究は、光触媒を選択的な多孔質材料と組み合わせることにより、光触媒を化学反応に応用する際に課題となっている活性・選択性の低さを解決することを目的に行われている。本論文は以下のように要約される。</p>			
<p>(1) 酸化チタン担持メソポーラスシリカ触媒にカチオンとπ電子系との強い静電気相互作用を導入し、触媒活性に及ぼす影響について調べている。カルボン酸で官能基化した MCM-41 メソポーラスシリカにアルカリ金属カチオンを固定化し、一連のアルカリ金属カチオン修飾 TiO₂/SiO₂ ハイブリッド触媒を調製している。フェノール光分解反応をモデル反応として本相互作用の効果を示している。その結果、アルカリ金属カチオンの固定化は芳香族分子の拡散性に影響を及ぼし、紫外線照射下での水中のフェノールの光触媒分解において著しい触媒活性の向上をもたらすことを明らかにしている。一方で、π電子を有さないシクロヘキサノールの光触媒分解においては、そのような活性の変化は観察されていない。触媒活性と昇温分析によって見積もられた吸着エネルギーとの間には相関が見られ、弱いカチオン-π相互作用が可逆的なフェノールの吸着を誘起することで触媒活性が向上することを見出し、カチオンサイズと光触媒活性の相関を明らかにしている。</p>			
<p>(2) コアシェル触媒により光触媒に吸着特性を付与し、触媒性能に及ぼす影響について調べている。光触媒である球状酸化チタンを多孔質材料であるメソポーラスシリカで覆ったコアシェル型触媒を合成し、種々のキャラクタリゼーションを行っている。水中におけるメチレンブルー分子の光分解反応をモデル反応とし、吸着能、表面特性を調べている。メソポーラスシリカで被覆された球状酸化チタンは、非被覆の球状酸化チタンに比べ、メチレンブルー吸着能が著しく向上し、紫外光照射下における水中でのメチレンブルー分解反応において、優れた触媒活性を示すことを明らかにしている。</p>			
<p>(3) 疎水性／親水性の表面特性が、触媒表面への基質分子の拡散に与える影響を、シクロヘキサンの光エポキシ化反応により調べている。酸化チタン光触媒の担体として多孔質ゼオライトを用い、脱アルミニウムにより高度に疎水化を行っている。疎水化により、非極性有機分子であるシクロヘキサンの酸化チタン表面への物質移動が促進され、光エポキシ化触媒活性が向上することを見出している。</p>			
<p>以上のように、本論文は光触媒活性および選択性向上のために、光触媒と多孔質材料を融合する独創的な手法を報告しており、材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。</p>			
<p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			