

題 目 High functionalization of titanium oxide-based materials and their application
(酸化チタン系材料の高機能化とその応用)

氏 名 服部 秀哉

酸化チタンは、資源として豊富な材料であり、また人体に無毒で安定な半導体材料であることから、色素増感剤、光触媒、紫外光吸収剤などの様々な応用が期待されている。しかし、実用化が期待された酸化チタンにも課題があり、その応用は制限されている。光触媒への応用の観点では、酸化チタンは太陽光中に3%しか含まれない紫外光のみで活性化するため太陽光が有効に利用できないこと、また酸化選択性を有していないことから、特に水系での有機合成は困難であることなどが挙げられる。一方で、紫外光吸収剤としては、この光触媒能を有することが問題となり、保護すべき有機物を分解してしまうことが課題として挙げられる。本論文では、酸化チタンに着目し、安価な材料を用いて可視光応答性を達成するとともに、反応環境を制御して触媒反応を促進しようと試みた。加えて、様々な応用に向けて、新しい観点で新規材料を調製しようと試みた。

第1章では、酸化チタンの特性、応用に対する課題に対し、これまでに行われてきた研究例について概観するとともに、本研究の目的を明らかにした。第2、3章では、反応環境を制御することによって安価な触媒を使用しても効率的かつ選択的な光触媒反応が進行することを報告した。太陽光照射下において、CO₂雰囲気下でシクロヘキサンの酸化を試みたところ、空気中に比べて選択的な部分酸化反応が進行した。CO₂雰囲気下における反応は多用途性に加えて、CO₂削減と貯蔵の観点からも魅力的な手法となりうる。また、一般的な不活性ガスであるAr雰囲気下で陽イオン性有機染料の分解を行ったところ、空気中と比較して光触媒活性が著しく向上した。第4章、5章では、酸化チタン系の新規光触媒の設計を検討した。Fe³⁺、Ni²⁺、

および Au ナノ粒子で共修飾した酸化チタンは、太陽光照射下で選択的なシクロヘキサン酸化において、各金属種の担持効果が併せて表れたことによって、前例のない高い光触媒効率を示した。層間に固定化された分子レベルの酸化鉄を含む層状チタン酸塩は、太陽光照射下でシクロヘキサンの効果的かつ選択的な酸化反応を進行させる。第 2 章で用いた CO₂ 雰囲気下で反応を行うことにより、光触媒活性も向上し、CO₂ 雰囲気下での反応の汎用性を示した。第 6 章では、極めて少量の Pt または Au 担持酸化チタンと、層状チタン酸塩を粒子レベルで混合することによって、太陽光照射下における水中の有機物分解の反応活性が向上した。Au 担持酸化チタンと層状チタン酸塩を混合した活性は、一般的に用いられる酸化チタン (P25) の 8 倍の活性を示した。本手法は貴金属の使用量を減らすことが可能となる。第 7 章では、ナノ構造を有する新規材料の合成に向け、酸化チタン系材料の調製にゼオライトの合成法の 1 つである「ゼオライト水熱転換法」を適用することにより、新規材料の合成に成功した。この新規材料は、紫外光を吸収するが、光触媒活性を示さず、さらに従来の酸化チタン系材料に比べて屈折率が著しく小さかった。これらの特筆すべき光学特性を利用し、有機高分子に分散させた紫外光吸収剤として効率的に機能した。第 8 章では、各章で得られた結論を総括した。

以上より、新規材料だけでなく、その使用環境も含めた設計を行うことにより、光触媒活性が向上すること、また材料の合成方法によっては、特異的な構造や光特性を有する材料が合成可能であることを発見した。本論文で得られた結果や知見は、今後のさらなる材料開発において、新しい指針となることが期待される。