

氏名	サクンケムルタイ シングト Sakulkhaemaruethai Singto
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 105 号
学位授与の日付	平成 17 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Preparation and Characterization of Mesoporous Titania Using Surfactant-Assisted Templating Method (界面活性剤による鋳型法を用いたメソポーラスチタニア材料の合成と評価)
論文調査委員	(主査) 教授 吉川 暹 教授 八尾 健 教授 片桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、界面活性剤を鋳型とするゾルゲル反応 (SATM) により得られるメソポーラス材料の創製と諸特性について記述したものである。特に、環境エネルギー材料として重要なメソポーラスチタニアナノ材料については、これまで多くの論文があるものの、機能との相関では十分に検討されてこなかった。そこで、本論文では、低分子界面活性剤の自己組織化プロセスを利用したメソポーラスチタニア材料の創製について検討するとともに、その光触媒活性を調べており、全 8 章からなっている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。その中でまず、従来のポーラス材料の分類と、機能性材料としての応用について述べ、界面活性剤を鋳型とするゾルゲル法を用いた材料創製の発展の経緯と、その特徴について述べている。特に、メソポーラスチタニア材料のこれまでの研究を概観している。

第 2 章においては、これまで、SATM により調製されたメソポーラスチタニアがナノチューブ構造を持つとされてきたことについて再検討を行っている。本方法によるメソポーラスチタニアは穏和な条件下での材料形成が可能であり、焼成により高い光触媒活性を持つチタニアナノ材料が得られるという特徴を有するが、従来これは、チタニアナノチューブ (TiNT) 構造に基づくものと報告されてきた。しかし、再評価の結果、組成物の大部分はアナタース構造を持つ微細結晶からなり、時々観察されるナノチューブ構造は電子顕微鏡による観測の過程で生じた、カーボンナノチューブ (CNT) であることを電子エネルギー損失分光法 (EELS) 測定により明らかにしている。

第 3 章では、この方法により得られたチタニア材料がメソポーラス性を示すことから、材料としての諸特性に及ぼす、各種因子の影響を調べている。具体的には、ACA (アセチルアセトン) / Ti 比率、LAHC (ラウリルアミン塩酸塩) / Ti 比率、水素イオン濃度、洗浄過程、焼成温度などを変化させることにより、得られた組成物のメソポーラス性が変化することを明らかにしている。たとえば、至適条件下、500°C で焼成した材料は 140m²/g という大きな表面積を有することを示している。

第 4 章においては、界面活性剤のメソポア形成に及ぼす効果について明らかにした。前章において、このメソポア形成に界面活性剤が重要な役割を持つことが明らかとなったことから、どのような過程によりその効果が発揮されるのか、脂肪族炭化水素鎖長の異なる 2, 3 級アミン類を用いて効果を調べた結果、ゲルのフラクタル次元に優位な差が認められ、これがメソポアの構造に影響を与えるものと推定している。

第 5 章においては、チタニアとジルコニアとの混合酸化物系の調製と諸特性について述べている。SATM の特徴は、複数のプリカーサーを共存させることにより複合酸化物を容易に得られる点あげられるが、少量のジルコニアプリカーサーを入れることにより、チタニアとの固溶体が形成されることがわかった。この材料の熱安定性は大幅に改善され、800°C 焼成においても尚、アナタース結晶性が優位であることを見出したが、この高い熱安定性は、微結晶のサイズに大きく依存するものと推定している。

第6章では、前章で得られたチタニアとジルコニアとの混合酸化物系の光触媒活性について述べている。SATMによるメソポーラスチタニアの光触媒活性は、市販チタニア材料の中でも最高活性の部類に属するが、この活性はジルコニアと複合酸化物とすることにより、至適条件下で、約30%の活性の向上が認められた。

第7章においては、本研究に用いられている SATM に基づく、メソポーラスチタニア材料のメソポアの特徴を MCM41 のようなメソポーラスシリカ材料の場合と比較し論じている。特にチタニアプリカーサーの高い反応性が、シリカと異なる結晶性の高いメソポーラス材料創製に特徴的であることを論じている。

第8章は、以上の各章の総括と今後の展望についてまとめられている。

以上の結果はチタニアを始めとする機能性セラミックス材料の高機能化のために多くの示唆を与えるものである。また、ナノ材料創製の基礎過程の理解を深め、体系的な知見を提供するものであり、この領域の今後の発展のためにも重要な基礎となるものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、界面活性剤を鋳型とするゾルゲル反応 (SATM) により得られるメソポーラス材料の創製と特性について研究開発を進め、特に、環境エネルギー材料として重要なメソポーラスチタニアナノ材料の調製と機能についての多くの有益な知見をまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. これまで、界面活性剤の自己組織化プロセスを利用した SATM に基づくメソポーラスチタニア材料の創製については、チタニアナノチューブ (TiNT) 構造を持つものと報告されてきたが、これを詳細に評価した結果、大部分の生成物はチタニアの微細結晶であり、少量含まれるナノチューブ構造の物質は電子エネルギー損失分光法 (EELS) 測定により電子顕微鏡観測の過程で生ずるカーボンナノチューブ (CNT) であることを明らかにした。
2. このチタニア材料はメソポーラス材料としての興味深い特性を示すことから、その構造活性に及ぼす、ラウリルアミン塩酸塩 (LAHC)、アセチルアセトン (ACA)、水素イオン濃度、洗浄過程、焼成温度などの因子を検討し、至適条件下、500°C で焼成した材料は 140m²/g という大きな表面積を有することを示すと同時に、メソポア形成にとって ACA、LAHC の存在が共に重要であることを明らかとした。
3. メソポア形成には界面活性剤が重要な役割を持つことから、脂肪族炭化水素鎖長の異なる 2,3級アミン類を用いて、どのような過程によりその効果が発揮されるのか比較検討した結果、ゲルのフラクタル次元に優位な差を見出し、これがメソポアの構造に大きな影響を与えるものであるものと推定した。
4. この方法の特徴は、複数のプリカーサーを共存させることにより容易に複合酸化物を得ることができる点があげられるが、少量のジルコニアプリカーサーを入れることにより、チタニアとの固溶体が形成されることを明らかにするとともに、この複合体がアナタース結晶性を持つ表面積の大きなメソポーラス材料を形成しており、ルチル構造への相転移に対する安定性が大幅に改善され、800°C においても尚、アナタース結晶性が優位であることを見出した。
5. SATM によるメソポーラスチタニアの光触媒活性は、市販チタニア材料の中でも最高活性の部類に属するが、この活性はジルコニアと複合酸化物を最適化することにより、約30%の活性の向上が認められた。

以上の結果はチタニアを始めとする機能性セラミックス材料の高機能化のために多くの示唆を与えるものである。また、ナノ材料創製の基礎過程の理解を深め、体系的な知見を提供し、今後の研究発展のために重要な基礎となるものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年12月21日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。