

氏 名	タマヌーン シーターウォン THAMMANOON SREETHAWONG
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 121 号
学位授与の日付	平成 17 年 9 月 26 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	Mesoporous Materials for Catalysis Applications: Water Splitting and Cyclohexene Epoxidation (メソポーラス材料の触媒への利用: 水の分解とシクロヘキセンのエポキシ化)
論文調査委員	(主査) 教授 吉川 暹 教授 八尾 健 教授 萩原理 加

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法 (SATM) により得られるメソポーラス材料をベースとする触媒の創製とその触媒反応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チタニア材料については、これまで多くの論文があるものの、メソポーラスチタニアによる水の光分解触媒反応等への利用については、充分検討されていなかった。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調製と、これをベースとする触媒の創製について検討するとともに、エネルギー変換に関わる触媒反応に関する研究について論じており、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、従来の水の光分解による水素発生触媒反応の分類と、各種光触媒の応用について述べ、チタニア光触媒の研究とメソポーラス材料の意義について概説している。また、本研究の主題である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、ナノ材料として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、本研究の意義について記述している。

第2章においては、メソポーラスチタニア材料による水の光分解による水素製造について述べている。これまで、SATM により調製されたメソポーラスチタニアは焼成により高い光触媒活性を持つチタニアナノ材料となるが、特に、600°C 以上でアナターゼからルチル構造に変化する以前の条件で得られたメソポーラスチタニアが市販の ST-01 や P-25 と比較して極めて高い水素発生光触媒活性を持つことを見出している。

第3章では、上記の方法で調製したメソポーラスチタニア材料に NiO を担持した触媒系によるメタノール存在下での水の光分解による水素発生反応について述べている。特に、NiO の担持方法として一段階ゾルゲル法 (SSSG 法) と湿式含浸法 (IWI 法) の二つについて比較し、前者が優れた触媒特性を示すことを明らかにした。その活性の最高値は NiO 担持量が、それぞれ、1.5%と1.0%の時に得られた。これらの担持触媒では SATM 調製後、500°C で焼成した材料では 140m²/g という大きな表面積を有しており、水素発生触媒活性は、単独の場合に比べ約2倍の高い値を示している。

第4章においては、メソポーラスチタニア材料に助触媒として Pt を担持した触媒系によるメタノール存在下での水の光分解による水素発生反応について述べている。特に、Pt の担持方法としてチタニアゾルの段階で Pt の前駆体を共存させる一段階ゾルゲル法 (SSSG 法) とチタニアゲルの段階で前駆体を加える湿式含浸法 (IWI 法)、及び光化学的な Pt の析出反応を用いる光化学沈殿法 (PCD 法) の三つの手法について比較し、SSSG 法での調製が最も優れた触媒特性を示すことを明らかにした。その活性は Pt 担持量が0.6%において最高となり、類似の触媒反応の中では、世界最高の 7mmol/h/g を超える水素生成速度を示すとともに、Pt 担持量の広い範囲で高い触媒活性を持つことを明らかにしている。

第5章においては、メソポーラスチタニア材料に Au, Pd, Cu を担持した系によるメタノール存在下での水の光分解による水素発生反応について述べている。特に、金属の担持方法として一段階ゾルゲル法 (SSSG 法) を用い、活性の助触媒量への依存性を明らかにした。その活性は Au>Pd>Cu の順であり、Au2%の担持により Pt の約半分の活性を得られること

から、安価な金属への代替が可能であることを示している。

第6章では、メソポーラス材料として酸化タンタルを用いた触媒系によるメタノール存在下での水の光分解による水素発生反応について述べている。特に、助触媒として一段階ゾルゲル法（SSSG法）により5%のNiOの担持を行うことにより、酸化タンタル単独に比べて2倍以上の高活性化が実現でき、チタニアと同程度の光触媒活性を示すことを明らかにした。

第7章においては、メソポーラスチタニア材料に種々の金属酸化物を担持した触媒系によるシクロヘキセンの過酸化水素存在下でのエポキシ化反応について述べている。オレフィンの酸化は工業的にも重要な反応であり、特にエポキシを得る触媒の開発が求められることから、高活性な触媒系を探索するため、湿式含浸法（IWI法）を用いて助触媒の効果を比較した結果、RuO₂が最も優れた触媒特性を示すことを明らかにした。その活性はRuO₂担持量が1.0mol%の時、最高値を示し、そのエポキシ体の選択生成比は80%であった。

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光触媒による水の光分解による水素発生反応等、メソポーラス材料の持つエネルギー変換機能の高度化について多くの示唆を与えるものである。また、光触媒反応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、メソポーラス触媒材料による水からの水素製造を始め、エネルギー変換に関連した触媒反応の高度化を目指した研究で、界面活性剤を鋳型とするゾルゲル反応（SATM）により調製されたメソポーラス材料をベースに、高活性な助触媒を担持した触媒調製に成功したものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 温和な条件下における、界面活性剤を鋳型とするゾルゲル反応により調製したチタニアナノ材料が大きな表面積と均一性の高いメソポーラス性を持ち、広い焼結温度範囲でアナタース結晶性であることを示した。また、この材料が、水の光分解による水素製造反応を触媒することを明らかにするとともに、その活性が、市販のST-01、P-25よりも3倍以上の高い値を示すことを見出した。
2. このメソポーラス材料の光触媒活性は、適量の酸化ニッケルを担持することにより、増強でき、酸化ニッケル前駆体をゲル化処理の前に加える手法（SSSG）により、ゲル化後に担持するよりも高活性な水素製造触媒とすることが可能であることを明らかにした。また、前者の手法による触媒の最適化により、その活性は、無担持の触媒に比較して1.7倍に増大することを示した。
3. さらに、同様な調製方法（SSSG法）を用い、助触媒として白金を担持した場合には、触媒活性は約10倍以上に増加し、類似の触媒反応の中では、世界最高の7mmol/h/gを越える水素生成速度を得ている。またSSSG法による触媒調製法が、従来知られている光化学析出法に比べ、明らかに優れた方法であることを実証した。
4. より安価な助触媒を探索する目的で他の金属についても同様な触媒調製を行い、水の光分解反応を調べた結果、その活性はAu>Pd>Cuの順であり、Au2%の担持によりPtの約半分の活性を得られることから、安価な金属への代替が可能であることを示した。
5. さらに、チタニア以外に光触媒活性を持つ金属酸化物を探索した結果、酸化タンタルがチタニアと同程度の水の光分解活性を示し、酸化ニッケルの担持により、2倍の高活性化が可能であることを明らかにした。
6. オレフィンの酸化は工業的にも重要な反応であるが、特にエポキシを得る触媒の開発が求められることから、メソポーラスチタニア触媒を調製し、助触媒として4つの金属酸化物を担持し比較検討した結果、チタニアに酸化ルテニウムを担持した触媒系が、エポキシの生成量、選択性共に最も優れた活性を示すことを見出した。

以上の結果は、メソポーラス材料の高機能化のために多くの知見を与え、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、實際上寄与する所が少なくない。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17年8月1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。