

## 学位論文の要旨

## Abstract of Thesis

研究科 School	自然科学研究科
専攻 Division	化学生命工学
学生番号 Student No.	51426408
氏名 Name	岡本 拓巳

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

気相浮遊物質に対し反応性を示す触媒/センサ用複合材料のマクロサイズでの構造制御

## 学位論文の要旨 Abstract of Thesis

環境意識の高まりとともに、自動車に対する燃費・排ガス規制の強化が進んでいる。この流れに対応すべく、自動車産業は、電気自動車、燃料電池車など環境性能に優れた新たな技術開発とともに、これまでの石油由来の燃料を消費する内燃機関の性能向上に積極的に取り組んでいる。近年、燃料が希薄なリーン状態で燃料を燃焼させるリーン燃焼モードを用いた内燃機関は燃費の優れているため、注目が集まっている。しかし、リーン燃焼で走行する自動車が増えると、リーン燃焼時の排出される有害な NO<sub>x</sub> や粒子状物質 (PM) が増えてしまうため、環境悪化が懸念される。特に走行中の車内はエアークонденションによる外気取り込みにより、排ガスの影響を受けやすいことから、車室内の快適性が損なわれてしまう。そのため車内に有害物質を取り込まないシステムを構築する必要がある。特に外気取り込み口は高温に晒されることがないため、室温付近で NO<sub>x</sub> や PM を浄化する触媒や、NO<sub>x</sub> や PM を感知し外気の取り込みを制御するためのセンサが必要となる。そこで高性能な触媒やセンサにつながる材料の創出を目的として研究に取り組んだ。

気相浮遊物質を対象とした触媒/センサの機能は、物質が材料表面に接触・反応することにより発現する。そのため、特性向上に向け、反応表面への対象物質の接触性、及び表面での反応速度を考慮した材料設計が必要である。このうち接触性向上に対する材料設計の指針としては、接触場の増加を狙った比表面積の向上と、接触確率を高めるための細孔径制御が挙げられる。特に NO<sub>x</sub> や PM といった物質を対象とする場合の接触確率の増加のためにはマクロサイズの細孔が望ましい。そこで、この材料設計指針を踏まえ、資源的に豊富に存在し、かつ安価に入手できる材料を用いてマクロ孔形成技術の構築とそのマクロ孔への微粒子導入技術の構築に取り組んだ。

取り組みにあたり、セルロースに着目した。セルロースは地球上で最も多く存在する生物由来の資源であり、コスト・供給面で優れた材料である。また、構造的な安定性が高いため、これまで構造制御が困難な材料と認識されてきたが、近年の化学技術の進化により、薄膜化やナノファイバー、ナノロッド状での抽出技術が確立され、マクロレベルでの構造制御が可能となった。

そこで第 1 章では、光触媒として最も有名な酸化チタンの光触媒特性向上を狙い、ナノロッド状のセルロース（ナノクリスタルセルロース）を鋳型として形成した数 100nm サイズの細孔を有する構造体への酸化チタンの導入手法の構築に取り組んだ。作製のポイントは、フィルム化する前の溶液中で起こるナノクリスタルセルロースの自己組織化挙動を妨げないように原料を添加すること、及び、耐熱性の高いマトリックスとなる原料を選定することである。上記のポイントに基づき、ナノクリスタルセルロースとの相互作用性が低く、耐熱性の高い SiO<sub>2</sub> をマトリックスの主成分として選定した。また、TiO<sub>2</sub> はナノクリスタルセルロースとの相互作用性が高く耐熱性が低いため、溶液への添加手法、およびその添加量の最適化を行った。その結果、約 1 マイクロの周期で螺旋構造状に繋がった約 4 nm の細孔を有する SiO<sub>2</sub>/アナターセ TiO<sub>2</sub> フィルムの作製に成功した。本研究で作製したフィルムの螺旋細孔は 3 次元の連続的な繋がりを有しており、この細孔により高い光触媒特性が発現することが明らかとなった。

第 2 章では、ナノクリスタルセルロースの光学的異方性を活かした新規なガスセンサー材料の開発を目指し、ガスが導入可能なマクロ孔を有し、かつガスに対して構造が変化する、ナノクリスタルセルロースからなる 3 次元網目構造の構築に取り組んだ。二次元形状を有し、正電荷を有する有機修飾クレイであるアミノプロピル修飾ケイ酸を架橋剤として用いることで、一次元形状のナノクリスタルセルロースが 3 次元的に繋がったハイドロゲルの作製に成功した。合成されたハイドロゲルは、ナノクリスタルセルロースの配向性に由来する複屈折性を有し、旋光特性を有することが確認された。またハイドロゲルへのガス導入により、ハイドロゲルの pH が、9.8 以上になると、ハイドロゲル内の 3 次元網目構造が崩壊し、ナノクリスタルセルロースの配向に均一性が失われるため、複屈折性が失われる挙動を示した。ハイドロゲルの pH 値によって可逆的に変化する 3 次元構造に従い複屈折性が変化するため、酸性/塩基性ガスの検出を目的とした車載搭載用のセンサーに対し、これまでにない検出機構をもった新材料としてその可能性を提案できるものと考えている。

第 3 章では、資源的に豊富で熱触媒として報告例のある Fe 酸化物に着目し、その触媒特性の低温活性化を目指して、マクロ孔を形成可能な数 100nm サイズの担体粒子との複合構造作成に試みた。遷移金属酸化物の触媒特性は、その化学状態にも依存することから、接触する金属粒子の化学状態の制御性が報告されている強誘電体を担体として用い、担体上の遷移金属酸化物の化学状態に与える影響についても同時に調査した。担体種や Fe 酸化物の初期状態を適切に選定することにより、Fe 酸化物の価数を制御できる可能性が明らかになった。この知見は Fe 酸化物の触媒低温活性化に対する一つの材料開発手段として提示できるものと考えている。

本研究の中で創出した複合材料は、これまでにないマクロ的に特殊な構造を有し、その構造故に、従来にはない材料特性を示した。今後、得られた技術の製造プロセスへの適応を進めることで、気相に浮遊する有害物質に対する高性能な触媒やセンサの製品化を実現できるだろう。