

学位論文題名

Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties
of Titania Particles Encapsulated in Hollow Silica Shells

(中空シリカシェルに内包された酸化チタン粒子の調製,構造評価と光触媒特性)

学位論文内容の要旨

酸化チタン(IV)(チタニア)は環境浄化や太陽光による水分解のための光触媒として注目され、前者についてはすでに実用化が進んでいる。光触媒反応は光触媒が光を吸収することによって生じる励起電子と正孔が、光触媒表面に吸着された反応基質をそれぞれ還元、酸化することによって開始する反応である。環境浄化などの実用化条件では常に酸素が存在するため、励起電子が効率よく酸素によって捕捉され、正孔が有機化合物などの汚染物質を分解する。チタニア光触媒を用いると有機化合物が二酸化炭素にまで完全に酸化されるので、チタニア光触媒はその酸化能力が強いことが原因で無選択的に有機化合物を分解すると考えられている。しかし、実際には、励起電子が酸素に捕捉されることが主たる理由であり、無酸素の条件では必ずしも完全酸化が起こらず、場合によっては有機化合物を合成することも可能であることがわかっている。本研究では、L-リシンを原料とする光触媒反応によりL-ピペコリン酸を選択的に合成するためのチタニア光触媒粒子を開発することを目的とした。光触媒反応に対して選択性を賦与するには、光触媒の表面を有機の官能基で修飾することが多いが、表面修飾により光触媒表面の反応点が覆われて速度が低下することや、修飾剤そのものが光触媒反応により分解するという問題点がある。光触媒表面ではなく、反応系に光触媒以外の添加物を加えることは、反応後の処理が必要となるため好ましくない。

本研究では、中空で多孔質のシリカシェルに内包されたチタニア粒子を調製し、これを光触媒として用いた。シリカシェルとチタニア粒子が密着しない中空コアーシェル構造の粒子では、シリカの光吸収が約300 nm以下の紫外線に限られるため、内部のチタニアは300~400 nmの紫外光を吸収できると期待される。また、シリカがアモルファスで多孔質であれば、反応基質分子は内部の酸化チタンに到達でき、また、シリカがチタニアを覆っていないため、反応の阻害がないと考えられる。

シリカシェルに内包されたチタニア粒子の調製は既報の方法を改良して行った。まず、表面をアミノシリル化したチタニア粒子を懸濁させたグルコース水溶液をテフロン容器に入れ、180 °Cにおいて水熱処理を行って、表面に炭素皮膜を形成させた。減圧下、600 °Cで加熱して炭素膜を緻密化させた試料について、テトラエトキシシランをつかってシリカ薄膜を付着させた。減圧下で熱処理を行ったのち、空気中600 °Cで焼成することによって内側の炭素膜を燃焼除去して、中空コアーシェル構造とした。これを塩化白金酸を含む水溶液に懸濁させて光を照射すると、チタニアの光触媒作用により、白金微粒子が内部のチタニア表面に析出した。また、メタノールを加えてさらに光を照射すると、未修飾のチタニアとほぼ等しい速度で水素生成反応が進行した。炭素膜を形成させないで、直接シリカで被覆したチタニアではほとんど反応が起こらなかったことから、シリカシェルが多孔質で基質

の流通が容易であること、シリカはチタニア表面を直接覆っていないことがわかった。調製した粒子は乾燥状態では機械的強度が低いが、水懸濁状態では安定であった。これは、水中ではシリカ膜が膨潤して柔軟な構造となっているためと思われる。

このように調製した中空コアーケル粒子を、無酸素条件下の水溶液中における L-リシンの脱アミノ-N-環化反応による L-ピペコリン酸合成に適用したところ、未修飾のチタニアとほぼ等しい収率と選択性でピペコリン酸が生じるとともに、未修飾のチタニアの場合の約 55 パーセントと比べて光学純度が向上した(約 70 パーセント)。この反応は、L-リシンの α および ϵ -アミノ基のいずれかの光触媒の正孔による酸化により生成するイミンが加水分解されてそれぞれケト酸あるいはアルデヒドが生じ、これらと残りのアミノ基との縮合により生じる環状シップ塩基が励起電子により還元されてピペコリン酸が生成する。この機構では、 ϵ -アミノ基が酸化される経路では原料の立体配置を保った L-ピペコリン酸が生成するが、 α -アミノ基が酸化される場合にはラセミ体が生じるので、 ϵ -アミノ基を選択的に酸化することが必要である。誘導体化を行わないでこれを達成するためには、溶液を弱酸性にして塩基性が弱い α -アミノ基をプロトン化して酸化されにくくするのがよいが、光触媒反応により副生するアンモニアにより中和されてしまうという問題がある。中空コアーケル粒子では、膨潤したシリカ層を通して反応基質である L-リシンがチタニア表面に到達して反応するが、酸性の性質をもつシリカ層により、チタニアの反応部位近傍の雰囲気がやや酸性となる結果、リシンの α -アミノ基のプロトン化が促進された結果、速度を低下させることなしに光学純度が向上したと考えられる。

さらに光触媒反応部位近傍の雰囲気を制御するために、中空コアーケル粒子を硫酸あるいはメルカプトシリル化剤で処理した後、空气中で焼成することによりスルホン酸修飾を行ったところ、一定照射時間における収率がわずかに低下したものの、より高い光学純度で L-ピペコリン酸を得ることができた。

以上をまとめると、本研究で調製した中空コアーケル構造光触媒は、シリカがチタニアの表面を直接覆うことなく、かつ、シリカ層が多孔質で膨潤した構造をもつため、シリカシェルがない場合とほとんど同様の容易さで基質がチタニア表面に到達できる。さらに、シリカそのものあるいはスルホン酸基で修飾することにより生じる酸性のため、チタニアの反応部位近傍の雰囲気が制御されて、従来の光触媒反応系で得られなかつた高い光学純度の L-ピペコリン酸を合成することに成功した。本研究の成果は、中空コアーケル構造光触媒あるいはそのシリカシェルを修飾した光触媒により選択的な有機化学反応を進行させうことを示しており、他の化合物への合成系への展開が期待される。

学位論文審査の要旨

主査 教授 吉川信一
副査 教授 安住和久
副査 教授 大谷文章(触媒化学研究センター)

学位論文題名

Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of Titania Particles Encapsulated in Hollow Silica Shells (中空シリカシェルに内包された酸化チタン粒子の調製,構造評価と光触媒特性)

酸化チタン(IV)(チタニア)は環境浄化や太陽光による水分解のための光触媒として注目され、前者についてはすでに実用化が進んでいる。またチタニア光触媒を用いると有機化合物が二酸化炭素にまで完全に酸化されるので、チタニア光触媒はその酸化能力が強いため無選択的に有機化合物を分解すると考えられてきた。本研究では、L-リシンを原料とする光触媒反応によりL-ピペコリン酸を選択的に合成するためのチタニア光触媒粒子を開発することを目的とした。

シリカシェルに内包されたチタニア粒子の調製は既報の方法を改良して行った。まず、表面をアミノシリル化したチタニア粒子を懸濁させたグルコース水溶液をテフロン容器に入れ、180 °Cにおいて水熱処理を行って、表面に炭素皮膜を形成させた。減圧下、600 °Cで加熱して炭素膜を緻密化させた試料について、テトラエトキシシランをつかってシリカ薄膜を付着させた。減圧下で熱処理を行ったのち、空気中 600 °Cで焼成することによって内側の炭素膜を燃焼除去して、中空コアーシェル構造とした。これを塩化白金酸を含む水溶液に懸濁させて光を照射すると、チタニアの光触媒作用により、白金微粒子が内部のチタニア表面に析出した。また、メタノールを加えてさらに光を照射すると、未修飾のチタニアとほぼ等しい速度で水素生成反応が進行した。調製した粒子は乾燥状態では機械的強度が低いが、水懸濁状態では安定であった。これは、水中ではシリカ膜が膨潤して柔軟な構造となっているためと思われる。

このように調製した中空コアーシェル粒子を、無酸素条件下の水溶液中におけるL-リシンの脱アミノ-N-環化反応によるL-ピペコリン酸合成に適用したところ、未修飾のチタニアとほぼ等しい収率と選択性でピペコリン酸が生じるとともに、未修飾のチタニアの場合の約55パーセントと比べて光学純度が向上した(約70パーセント)。この反応は、L-リシンの α および ϵ -アミノ基のいずれかの光触媒の正孔による酸化により生成するイミンが加水分解されてそれぞれケト酸あるいはアルデヒドが生じ、これらと残りのアミノ基との縮合により生じる環状シップ塩基が励起電子により還元されてピペコリン酸が生成する。この機構では、 ϵ -アミノ基が酸化される経路では原料の立体配置を保ったL-ピペコリン酸が生成するが、 α -アミノ基が酸化される場合にはラセミ体が生じるので、 ϵ -アミノ基を選択的に酸化することが必要である。中空コアーシェル粒子では、膨潤したシリカ層を通して反応基質であるL-リシンがチタニア表面に到達して反応するが、酸性の性質をもつシリ

力層により、チタニアの反応部位近傍の雰囲気がやや酸性となる結果、リシンの α -アミノ基のプロトン化が促進された結果、速度を低下させることなしに光学純度が向上したと考えられる。

さらに光触媒反応部位近傍の雰囲気を制御するために、中空コアーケル粒子を硫酸あるいはメルカプトシリル化剤で処理した後、空气中で焼成することによりスルホン酸修飾を行ったところ、一定照射時間における収率がわずかに低下したもの、より高い光学純度でL-ピペコリン酸を得ることができた。

以上をまとめると、調製した中空コアーケル構造光触媒は、シリカがチタニアの表面を直接覆うことがなく、かつ、シリカ層が多孔質で膨潤した構造をもつため、シリカケルがない場合とほとんど同様の容易さで基質がチタニア表面に到達できる。さらに、シリカそのものあるいはスルホン酸基で修飾することにより生じる酸性のため、チタニアの反応部位近傍の雰囲気が制御されて、従来の光触媒反応系で得られなかつた高い光学純度のL-ピペコリン酸を合成することに成功した。

これを要するに、著者は、中空コアーケル構造光触媒あるいはそのシリカケルを修飾した酸化チタン光触媒により選択的な有機化学反応を進行させうることを明らかにし、他の有機化合物の合成系への展開が期待される。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。