

| | |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 称号及び氏名 | 博士（工学） 胡 芸 |
| 学位授与の日付 | 平成18年3月31日 |
| 論文名 | 「The Design of Ti-, V-, Mo-Porous Material Photocatalysts for Applications in the Decomposition of NO _x and the Selective Oxidation of Light Alkanes (Ti-, V-およびMo-多孔質光触媒の開発とNO _x 分解および軽アルカンの選択酸化反応への応用)」 |
| 論文審査委員 | 主査 安保 正一 副査 八尾 俊男 副査 井上 博史 |

論文要旨

ゼオライトやMCM-41などのメソ多孔体は原子・分子オーダーで規制された細孔構造を有し反応物質を吸着濃縮したり形状選択能を有することから、その細孔内に構造が規定された分子サイズの触媒を構築することで新規な触媒反応系を実現する試みがなされている。骨格に組み込んだTi、Vなどの遷移金属酸化物種はシングルサイト触媒として、半導体バルク触媒には見られない高い反応性と優れた選択性を示すことから注目されている。これらゼオライトなどの骨格に遷移金属酸化物を組み込んだメタロシリケート触媒は紫外—可視領域に遷移金属イオンと配位子の酸素イオンとの間の電荷移動に基づく光吸収を有する。しかし、ゼオライトなどの骨格に組み込まれ高分散状態にある遷移金属酸化物種の光物理化学特性および光触媒として反応性についての報告例は少ない。

このような背景を踏まえ、本研究では、各種ゼオライト調整法を駆使して、Ti、V、Moなどの遷移金属イオンを骨格や細孔内に組み込んだメタロ多孔質シリカ系光触媒を合成し、XRD、TEM、ホトルミネッセンス（発光）、XAFS（XANESとEXAFS）、FT-IR、UV-Vis、ESRなど各種の分子分光法を用いて、メタロ多孔質シリカ系光触媒内に形成された遷移金属酸化物種のシングルサイトの局所構造を原子・分子レベルで解明するとともに、これらを光触媒として大気汚染物であるNO_xの分解、および石油ガスと天然ガスに豊富に含まれている軽アルカンのより高価な化合物への選択的部分酸化反応などの気相反応についての活性評価を行うことを目的として研究を行った。特に、ゼオライトや多孔質シリカ細孔内の遷移金属酸化物種のシングルサイトとしての局所構造とその化学特性が光触媒反応特性に与える影響について検討を行った。

第1章は、本論文の緒言であり、論文の概要および本研究の目的と内容について述べた。

第 2 章では、各種ゼオライト調整法を駆使して、マイクロ細孔を有するゼオライト Y と ZSM-5 およびメソ細孔を有する MCM-41 モレキュラシーブの骨格に Ti を組み込んだ Ti/Y と Ti/ZSM-5 ゼオライトおよび Ti-MCM-41 触媒を合成し、各種分子分光法を用いてこれらの触媒の活性点の局所構造を解明するとともに、NO の光触媒分解反応を行った結果について述べた。

イオン交換法により合成した Ti/Y ゼオライトにおいて、Ti 酸化物種の局所構造は Si/Al 比に依存し、低 Si/Al 比の Ti/Y では、高分散な四配位構造のシングルサイトの Ti 酸化物種のみが存在するが、高 Si/Al 比の場合では、四配位構造と凝集した六配位構造の Ti 酸化物種が存在することを見いだした。これらのゼオライト系触媒を光触媒として、NO の N₂ と O₂ への直接分解反応が進行し、低 Si/Al 比の Ti/Y が高 Si/Al 比のものに比べ、高い反応活性と選択性を示すことを見いだした。また、含浸法で合成した Ti/ZSM-5 ゼオライトよりも、イオン交換法により合成した Ti/ZSM-5 ゼオライトの方が高い光触媒活性と選択性を有することを見いだした。

室温で構造規制剤を用いて合成した Ti-MCM-41 触媒において、Ti 含有量を 2wt% まで増やしても MCM-41 骨格内に Ti 酸化物種は四配位構造を維持して組み込まれるが、Ti 含有量が増加すると孤立四配位種からダイマー種さらにはオリゴマー種へと構造変化することを明らかにした。Ti-MCM-41 触媒を光触媒として NO の N₂ と O₂ への直接分解反応が進行するが、反応収率は Ti 酸化物種の局所構造に大きく依存し、孤立四配位構造のシングルサイトの Ti 酸化物種の電荷移動型励起種が活性種として重要な役割を果たしていることを明らかにした。

第 3 章では、細孔径の小さなゼオライト骨格内に組み込むことが困難であるイオン半径の大きな Mo を MCM-41 メソポーラスモレキュラシーブ骨格内に組み込み、Mo 酸化物種の局所構造と光触媒活性との関連性について検討した結果について述べた。

含有量の異なる Mo-MCM-41 の局所構造を調べ、Mo 含有量に依存し、孤立四配位種、四配位ダイマー種、さらには六配位ポリマー種と Mo 酸化物種の局所構造が変化することを明らかにした。Mo-MCM-41 を光触媒とする NO の分解反応について検討した。NO の N₂ と O₂ への直接分解反応は低い効率で進行するが、この系にプロパンや CO を共存させると NO の N₂ への光触媒還元反応が著しく促進されることを見いだした。プロパン共存下での反応において、N₂ 生成の収率は孤立四配位 Mo 酸化物種に、一方、CO 共存下での反応においては、N₂ 生成の収率は二種類の四配位 Mo 酸化物種(孤立四配位種とダイマー種)の電荷移動型励起種(Mo⁵⁺-O)* の濃度とそれぞれ密接に関連することを明らかにした。

NO の N₂ と O₂ への直接分解とプロパン共存下における NO の N₂ への還元反応において、Mo-MCM-41 と Ti,V-MCM-41 の光触媒反応を比較検討した。NO の N₂ と O₂ への直接分解には、Ti-MCM-41 が高い反応性を有するのに対して、プロパン共存下での NO の N₂ への光触媒還元反応では、V- と Mo-MCM-41 触媒の場合には反応収率が著しく向上することを見い

でした。また、これらの反応性の相違が、Ti酸化物種とVおよびMo酸化物種の励起状態でのプロパンとの相互作用の大きさに大きな相違が存在することに起因することを明らかにした。

第4章では、光照射下、室温でかつ短時間でV,Tiなどの遷移金属酸化物種を含有する多孔質シリカの新規合成とそれらを光触媒とするプロパンの部分酸化反応について検討した結果について述べた。

原料溶液を室温で紫外光照射することで、短時間に規則正しいヘキサゴナル構造を有するV,Tiを含有したMCM-41が合成できることを見いだした。それらを光触媒とするプロパンに部分酸化反応について検討した。V-MCM-41触媒はプロパンの部分酸化によるアセトンの生成に高い反応性を有することを見いだした。また、VとTiを同時に組み込んだV-Ti-MCM-41触媒は、V-MCM-41よりもアセトン生成の収率と選択性が高いことを見いだすと同時に、それが、V-Ti-MCM-41はV-MCM-41に比べ、励起状態のV酸化物種のO₂との相互作用が弱く、アセトンやプロピレンのCO₂への完全酸化がしにくいことに起因することを明らかにした。

第5章では、V-MCM-41触媒を光触媒として用いて、様々な条件化でメタンの部分酸化反応を行い、その結果について述べた。

室温でV-MCM-41を光触媒とするメタンの部分酸化反応を検討した。O₂を酸化剤として用いた場合、メタンのCO₂への完全酸化反応が進行するのに対して、NOを酸化剤として用いるとメタンからメタノールが選択的に生成することを見いだした。メタノールの生成収量が孤立四配位V酸化物種の電荷移動励起種からの光放射失活過程のりん光の収率と良い対応関係にあることを見だし、孤立四配位V酸化物種の励起三重項状態がメタノール生成に活性種として重要な役割をなしていることを明らかにした。また、異なった調整法で合成した触媒を用い反応を行い、生成物の選択性が大きく変化することを見だし、V酸化物種の局所構造が反応の選択性にも大きな影響を与えることを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、各種のゼオライト調製法を駆使して、Ti、V、Moなどの遷移金属イオンを骨格や細孔内に組み込んだメタロ多孔質シリカ系光触媒を創製し、各種の分子分光法を用いて、遷移金属酸化物種の局所構造を原子・分子レベルで解明している。特に、これらを光触媒として、NO_xの分解や軽アルカンの部分酸化反応などの気相反応における活性評価を行い、ゼオライトや多孔質シリカ細孔内のシングルサイトとしての遷移金属酸化物種の局

所構造が光触媒反応特性にどのような影響を与えるかを解明することを目的として行った研究をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

(1) イオン交換法で合成したTi/Yゼオライト系触媒において、Si/Al比の低い組成のTi/Yでは、高分散な四配位構造のTi酸化物種のみが存在し、Si/Al比の高い場合、四配位構造と凝集した六配位構造のTi酸化物種が存在することを見いだしている。これらを光触媒としてNOのN₂とO₂への直接分解反応が進行し、Si/Al比の低いTi/Yが高い反応活性と選択性を示すことを見いだしている。構造規制剤を用いて合成したTi-MCM-41 触媒では、Ti含有量が増加するとTi酸化物種は孤立四配位種からダイマー種さらにはオリゴマー種へと構造変化することを明らかにしている。それらを光触媒とするNOの分解反応の収率は、Ti酸化物種の局所構造が大きく依存し、孤立四配位構造のシングルサイトのTi酸化物種の電荷移動型励起種が活性種として重要な役割を果たしていることを明らかにした。

(2) Mo-MCM-41 触媒は、Mo 含有量に依存して孤立四配位種、四配位ダイマー種、さらには六配位ポリマー種と Mo 酸化物種の局所構造が変化することを明らかにしている。それらを光触媒としてプロパンやCOによるNOのN₂への還元反応が高い収率で進行することを見いだしている。特に、プロパン共存の場合、N₂生成の収率は孤立四配位 Mo 酸化物種の、CO 共存の場合、N₂生成の収率は孤立四配位種とダイマー種の電荷移動型励起種の濃度とそれぞれ密接に関連することを明らかにしている

(3) 原料溶液を室温で紫外光照射することで、短時間に規則正しいヘキサゴナル構造を有する骨格内にV酸化物種を組み込んだV-MCM-41 触媒が合成できることを見いだしている。また、VとTiを同時に組み込んだV-Ti-MCM-41 触媒が合成できることも見いだしている。V-Ti-MCM-41はV-MCM-41に比べ、光励起状態でのV酸化物種のO₂との相互作用が弱く、完全酸化が進行しにくいことを明らかにしている。

(4) V-MCM-41 を光触媒として、NO を酸化剤に用いるとメタンからメタノールが選択的に生成することを見いだしている。メタノールの生成収量が孤立四配位 V 酸化物種の濃度と良い対応関係にあることを見だし、孤立四配位 V 酸化物種の励起三重項状態がメタノール生成の活性種として重要な役割をなしていることを明らかにしている。

以上の諸成果は、高効率で機能するシングルサイト系光触媒の創製およびその光触媒作用の機構解明に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。