

称号及び氏名 博士（工学） 陳 海軍

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 31 日

論文名 「Investigations on the Photo-Physical and –Chemical Properties of Metal Ions-Complexes Anchored within Porous Support Materials and Their Catalytic and Photocatalytic Reactivities」 (多孔質担体内に固定化した金属イオンおよび金属錯体の光物理化学特性とその触媒反応および光触媒反応性に関する研究)

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

マイクロ細孔構造を有するゼオライト、メソ細孔構造を有する MCM-41 や SBA-15 などの規則性多孔質材料は、原子・分子オーダーで構造規制された分子環境場を提供する。これらのイオン交換能を利用して細孔内に固定化した金属イオンは、高い分散性を保持し、半導体バルク触媒系やシリカ等の酸化物担体上に調製した触媒系には見られない、新規な触媒および光触媒反応特性を示す。また、これらの規則性多孔質材料をホストとして用いると、有機金属錯体等をゲストとして、細孔内に高度に構造制御し高分散状態で固定化した金属錯体の構築が可能になる。このような金属錯体は従来の不均一系金属錯体とは異なる反応性を有することが期待できる。マイクロおよびメソ細孔内に固定化した金属イオンや金属錯体の光物理化学特性および触媒や光触媒としての反応性についての報告例は少なく、また、触媒の活性点構造と触媒活性の関連性や反応メカニズムの解明に適した系であり、今後、研究の発展が期待できる分野である。

このような背景を踏まえ、本研究では、イオン交換などの調製法によりゼオライト細孔内に Cu や Fe などの遷移金属イオンを固定化担持し、各種の分光法を駆使してその局所構造を原子・分子レベルで解明するとともに、これらの触媒および光触媒としての反応性について大気汚染物質である N_2O の分解反応で検討を行うとともに、反応活性点の局所構造が触媒活性に及ぼす影響についても検討した。

また、多孔質担体の細孔内表面水酸基とアルコキシシラン骨格を持つピピリジン誘導体との反応により、ピピリジン配位子を細孔内に固定化し、Zn、Ag、Fe などの遷移金属イオンと錯形成させることで、メソ細孔内に金属錯体をシップ・イン・ボトル合成した。さらに、各種の分光法を駆使して錯体の構造解析を行うとともに、その光物理化学特性について検討し、 N_2O の還元反応およびアルカンの選択的部分酸化反応における触媒活性についても検討した。

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、地球温暖化ガスの一つとして除去することが望まれている N_2O を N_2 と O_2 へ直接分解除去できる Cu(I)/ゼオライト系光触媒の構築を目的とした研究を行った。イオン交換法により Cu(II) を各種ゼオライトに固定化し、真空排気処理することで Cu(I)/ゼオライト触媒を

調製した。各種の分光法を駆使し触媒活性点の局所構造を解明するとともに、 N_2O の N_2 と O_2 への光触媒直接分解反応を行った結果について述べた。

Cu-YおよびCu-SAPO-5中のCu(II)の還元挙動についてESR、ホトルミネッセンス測定により検討するとともに、還元されたCu(I)の局所構造と N_2O の N_2 と O_2 への光触媒分解反応の効率の関連性について検討し、孤立Cu(I)種を活性種として N_2O の光触媒分解反応が進行することを明らかにした。また、Cu(I)に基づくホトルミネッセンスの動的消光の結果などから、Cu(I)の光励起状態、Cu(I)($3d^9 4s^1$)が N_2O の光触媒分解の活性サイトとして作用していることを明らかにした。SAPO-5骨格のSi-O⁻-Alサイトに生成したCu(I)が490 nm付近にホトルミネッセンスを呈するとともに、 N_2O の光触媒分解反応を誘起し、水蒸気存在下でも高い光触媒活性を有することを見いだした。また、Mn(II)を添加したCu-ZSM-5系触媒(Cu(I)Mn-ZSM-5)は、Cu(I)-ZSM-5に比べて、 N_2O の直接分解反応に高い光触媒活性を示すことを見いだした。FT-IR、CO-TPD、XAFS測定の結果、Cu(I)-ZSM-5では、Cu(I)は二配位および三配位状態で存在するのに対し、Cu(I)Mn-ZSM-5では、三配位状態のCu(I)の割合が増大することを見いだした。さらに、Cu(I)Mn-ZSM-5の高い光触媒反応活性が、ZSM-5の細孔内壁上に存在する三配位Cu(I)の高い光触媒活性に由来することを明らかにした。

第3章では、CVD法で調製したFe-BEAゼオライト触媒上での N_2O の N_2 と O_2 へ直接分解反応および CH_4 共存下における N_2O の N_2 への還元反応について検討した。また、真空排気処理温度がFe種の局所構造とその触媒活性に及ぼす影響について検討するとともに、 N_2O 分解および CH_4 存在下の還元反応の反応機構について検討した結果について述べた。

CVD法によりBEAゼオライトに担持したFe種の局所構造は、真空排気処理温度に依存して変化し、排気温度の上昇とともに孤立四配位Fe(III)種から、 Fe_xO_y オリゴマー種、Fe(II)種と変化することを明らかにした。また、排気温度の上昇により、 Fe_xO_y オリゴマー種が増加すると N_2O の直接分解反応効率が向上することを見いだした。さらに、Fe-BEAゼオライト触媒上では、メタンを共存させると N_2O の N_2 への還元反応が特異的に著しく促進されることを見いだした。

Fe_xO_y オリゴマー種に吸着した N_2O は高温で分解し N_2 が脱離するが、酸素原子は化学吸着し残存することがわかった。一方、 CH_4 共存下では N_2O の N_2 への還元反応が著しく促進されるが、これは CH_4 が化学吸着した酸素原子と反応し活性サイトを再生することに起因することを明らかにした。

第4章では、ビピリジンの固定化でメソ細孔シリカ表面を機能化したSBA-15とZn(II)との反応により、メソ細孔内にZn(II)/ビピリジン錯体(Zn-bpy-SBA)をシップ・イン・ボトル合成し、その発光特性について検討した結果について述べた。

ビピリジンをSBA-15の細孔内に固定化した後もSBA-15のヘキサゴナル構造は保持されていることを確認した。SBA-15メソ細孔内に固定化したビピリジンとZn(II)との反応で錯形成を行うことで、Zn(II)/ビピリジン錯体が構築できることを各種の分光測定により明らかにした。SBA-15メソ細孔内に固定化したZn(II)/ビピリジン錯体は、フリーなZn(bpy)₃(NO₃)₂錯体とは異なる発光を呈した。O₂など各種のガスをフリーなZn(bpy)₃(NO₃)₂錯体とSBA-15メソ細孔内に固定化構築したZn(II)/ビピリジン錯体上に導入し、それらの発光強度の変化について比較検討した。添加ガス圧の増加につれ、480 nm付近の発光の強度は増加するが、発光強度の増加の程度は添加ガスの種類に大きく依存することを明らかにした。

第5章では、ビピリジン誘導体をメソ細孔を有するMCM-41やSBA-15などの規則性多孔質材料内に固定化しAg(I)やFe(III)と錯形成させることにより金属錯体触媒をシップ・イン・ボトル合成するとともに、それらの反応性をCOによる N_2O の光触媒還元反応およびシクロヘキサンの選択酸化反応について検討した結果について述べた。

MCM-41メソ細孔内に固定化したビピリジンを、Ag(I)とアンモニア水溶液中で錯形成させることにより、Ag(I)/ビピリジン錯体を構築できることをUV-vis、XPS測定より明らかにした。調製したAg(I)-bpy/MCM上で、COによる N_2O の還元反応が光触媒的に進行し、参照化合

物である[Ag(I)(bpy)₂]NO₃錯体より、高い光触媒活性を示すことを明らかにした。また、Ag(I)-bpy/MCMは、Ag(I)/MCMより、COによるN₂Oの還元反応に高い光触媒活性を示すことも見いだした。

SBA-15メソ細孔内に固定化したピペリジンをFe(III)と錯形成させることで二核Fe錯体が形成できることを、各種の分光測定により明らかにした。また、シクロヘキサンの酸化反応について検討した結果、シクロヘキサノールとシクロヘキサノンが生成し、二核Fe錯体がシクロヘキサン酸化反応の活性種として作用することを明らかにした。また、この触媒は、均一系における二核Fe錯体触媒の反応性と比較すると、生成物の選択性が大きく異なることを見いだすとともに、この原因が細孔内の水酸基が反応選択性に大きな影響を及ぼすことに起因することを明らかにした。

第6章では、第5章までと異なり、バルク触媒の反応性を検討する目的で金属イオン(V、Fe)をドーブした酸化チタンの可視光照射下における光触媒活性について検討した結果について述べた。

水によるメチルアセチレンの水素化反応は、可視光照射下では、粉末酸化チタン触媒上で全く進行しないが、イオン注入法でVイオンを注入した酸化チタン上では効率よく進行することを見いだした。また、ソルゲル法や水熱処理法を用いてFeイオンをドーブした酸化チタンはメソ孔構造を有し、大きな表面積を有し有機色素の酸化分解反応が可視光の照射下でも光触媒反応として効率よく進行することを見いだした。

第7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、多孔質担体の細孔内にシップ・イン・ボトル合成法で金属イオンおよび金属錯体を固定化構築し、その光物理化学特性を検討するとともに、これらの局所構造が触媒および光触媒反応特性に及ぼす影響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) 各種ゼオライト(Y、SAPO-5、ZSM-5)の細孔内に固定化したCu(I)の光励起状態がN₂Oの光触媒分解の活性サイトとして作用することを明らかにした。SAPO-5に固定化したCu(I)が水蒸気存在下でも高い光触媒活性を有することを見いだし、Mn(II)を添加すると、ZSM-5に固定化した三配位Cu(I)種の割合が高くなり、光触媒活性も高くなることを明らかにした。

(2) BEAゼオライトに固定化したFe種は、排気温度の上昇とともに孤立四配位Fe(III)種から、Fe_xO_yオリゴマー種、Fe(II)種と変化することを見いだし、Fe_xO_yオリゴマー種がN₂O分解の活性種として重要な役割をなすことを明らかにした。また、CH₄の共存がN₂O分解反応を促進することを明らかにした。

(3) 各種の分光測定によりSBA-15メソ細孔内にZn(II)/ピペリジン錯体が構築できることを明らかにした。固定化したZn錯体は、フリーなZn錯体とは異なる発光を呈した。添加ガス圧の増加につれ、480 nm付近の発光の強度は増加するが、その程度は添加ガスの種類に大きく依存することを明らかにした。

(4) シップ・イン・ボトル合成法でメソ細孔内に固定化したAg(I)/ピペリジン錯体は、N₂Oの分解反応に高い光触媒活性を示すことを見いだした。また、メソ細孔内に形成した二核Fe錯体がシクロヘキサンの酸化反応の活性種として作用し、均一系における二核Fe錯体の反応性と比較すると、生成物の選択性が大きく異なることを見いだした。

(5) バルク触媒の反応性を検討中で、金属イオン(V、Fe)をドーブした酸化チタンがメチルアセチレンの水素化反応および有機色素の酸化分解反応を可視光の照射下でも光触媒反応と

して効率よく誘起することを見いだした。

以上の諸成果は、多孔質材料の機能化およびその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。