

氏名	寺村謙太郎
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博第2362号
学位授与の日付	平成16年3月23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	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	STUDIES ON THE DEVELOPMENT OF A NEW TYPE OF HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS (新規不均一系光触媒作用に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 船引卓三 教授 今堀博 教授 井上正志

論文内容の要旨

本論文は、高効率・高選択的な新規不均一系光触媒の開発を目指して行った研究成果をまとめたものであり、序章と本論3部7章からなっている。新触媒系の設計に当たり、禁制帯内の不純物準位として反応基質自体を用いることや多電子酸化を避けるため励起子を局在させることなどの新手法が導入され、触媒能を制御する有効波長の選択などを含め詳細な研究結果が記されている。

序章では、光触媒及び光触媒作用に関する研究についての進展について概観し、現在における半導体光触媒の低活性・低選択性という問題について言及している。さらに、その問題点の原因を解析し、長寿命の吸着光励起活性種や局在化励起子を反応系に導入する事によりそれを克服することが可能であることを述べ、本研究を行う意義について論じている。

第1部では、アンモニアを還元剤とした一酸化窒素の光還元反応(アンモニア脱硝)について行った研究が記されている。序文においてアンモニア脱硝プロセスと触媒性能の現況について議論している。

第1章では、 $\text{Rb}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ がアンモニアを還元剤とした一酸化窒素の光還元反応に活性を有することが示されている。二酸化窒素とアンモニアの吸着種によって反応中間体が形成されていると結論している。

第2章では、 TiO_2 がアンモニアを還元剤とした一酸化窒素の光還元反応に活性を有することが示されている。さらに吸着アンモニアに一酸化窒素が攻撃する反応機構を提唱し、反応速度論による反応機構の解析を行っている。

第3章では、反応中間体の同定を一酸化窒素やアンモニアをプローブとする赤外吸収分光法(IR)を用いて行った結果について述べられている。 TiO_2 上の吸着アンモニアに気相にある一酸化窒素が反応し、中間体としてニトロソアミド種(NH_2NO)が生成することが明らかにされている。

第4章では、吸着アンモニアから生成する光励起種を電子スピン共鳴(ESR)を用いて同定した結果について述べられている。光励起種はアンモニアが正孔を捕捉して生成したアミドラジカルであり、このアミドラジカル種と安定ラジカルである一酸化窒素が選択的に反応し、不安定なニトロソアミド種へと変化することが明らかにされている。

第2部では、炭化水素の光部分酸化反応について行った研究が記されている。序文では、二酸化チタン光触媒を炭化水素の選択酸化触媒として用いることが困難なことを指摘しており、長寿命励起子を局在化させることのできる高分散担持型光触媒を用いる事の有効性と重要性について述べている。

第5章では、高分散担持型バナジウム酸化物がシクロヘキサンの液相部分酸化反応に高い活性を持つことが示されている。種々の担体についてもスクリーニング反応を行った結果、アルミナに担持されたバナジウム酸化物が最も高活性であることを見出し、その原因について言及している。

第6章では、アルミナ担持バナジウム酸化物上でのシクロヘキサンの光部分酸化反応の反応機構について検討した結果が記されている。シクロヘキサノンの生成には格子酸素が、シクロヘキサノールの生成には気相酸素からの活性酸素種が酸素源となっていることが明らかにされている。

第7章では、アルミナ担持バナジウム酸化物上で種々の炭化水素の液相部分酸化について詳細に検討を行っている。アルミナ担持バナジウム酸化物の酸化能は第三級炭素>第二級炭素>第一級炭素>ベンゼン環の順であることが明らかにされている。

第3部では、水素やメタンを還元剤とした二酸化炭素の光還元反応について行った研究の結果が記されている。IR及びESRにより反応過程中に生成する表面種を解析し、その挙動について調べることにより、ギ酸イオンが反応中間体であることが明らかにされている。ESRスペクトルを基に、吸着CO₂が光励起されて生じた長寿命なCO₂ラジカルとメタンが暗で反応し、ギ酸イオンを生成するという機構が提示されている。

要約においては、本研究で得られた成果について概括している

論文審査の結果の要旨

本論文は、不均一系光触媒における長寿命の光吸着励起活性種の設計ならびにそれに基づく新規触媒反応系の構築について詳しく検討し、電荷分離の長寿命化及び活性と選択性の向上を実現した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 担持バナジウム酸化物や酸化チタンが光触的アンモニア脱硝反応に高い活性を示すことを見出した。酸化チタン上では、ルイス酸点に吸着したアンモニアが光励起されて生成したアミドラジカルを気相中のNOが攻撃し、ニトロソアミド中間体を経て、窒素を生成するという反応機構を明らかにした。吸着アンモニア種がドナー準位を形成し、N原子とTi原子の間で効率のよい電荷分離が起こっていることを見出した。
2. 高分散担持型光触媒であるアルミナ担持バナジウム酸化物触媒が半導体光触媒に比べて長寿命の電荷分離を実現でき、炭化水素類の液相光部分を酸化反応に高活性を示すことを見出した。高酸素濃度条件下で300nm以上の波長の光を照射することで、部分酸化物の選択性を制御することができることを明らかにした。
3. 水素やメタンを還元剤とした二酸化炭素の光還元反応が酸化マグネシウム上で進行することを見出し、その反応機構を提案した。吸着二酸化炭素がアクセプター準位を形成し、光照射により価電子帯の電子が吸着二酸化炭素準位に励起され、二酸化炭素は還元アニオンラジカルとして安定化される。これに還元剤が作用して表面ギ酸イオンを生成し、この表面ギ酸イオンが光照射下で二酸化炭素を一酸化炭素に還元するという2段階機構で反応が進行することを明らかにした。

以上、本論文は、新規な励起機構で進行する光触媒系を見出すとともに、光励起種や反応中間体の性質を明確にし、それに基づき反応機構を提案したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。