

氏 名	やま ぞえ せい じ 山 添 誠 司
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2894 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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 Photo-Activation of Adsorbed Ammonia: Development of Highly Active Photocatalytic System (吸着アンモニアの光活性化に関する研究：高活性な光触媒反応系の開発)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 庸 裕 教 授 井 上 正 志 教 授 川 崎 昌 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、吸着アンモニアの光活性化とその特性を用いた高活性光触媒反応系の開発に関する研究成果をまとめたものであり、9章から成り立っている。第1－5章では、光アンモニア脱硝反応（光SCR）を、第6－9章ではアンモニア光酸化反応（光SCO）を取り上げている。

第一章では光SCRにおける吸着アンモニアの光活性化過程について詳細に検討を行っており、酸化チタンの酸点にアンモニアを吸着させ、光照射することで長寿命（～数分）アミドラジカルが生成することを明らかにした。このアミドラジカルがNOと選択的に反応して光SCR反応が進行する。また、アミドラジカルの生成経路は二通りあり、一つは酸化チタンの光励起（400nm以下の波長の光）によって生成した正孔と吸着アンモニアが反応する経路である。もう一つは表面で生成したアミドアニオンから酸化チタンへの直接電子遷移（400-450nmの波長の光）による生成経路である。吸着基質から直接電子遷移によって、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光で反応が進行することを見出した例はこれまでになく、新しい発見である。

第二章では種々の酸化チタンを用いて光SCR反応を行い、反応に有効な酸化チタンの探索を行った。結果として、適度な結晶性を有し、酸量の多い触媒ほど活性が高いことを見出した。また、アナタース相とルチル相を混在させることで光SCR活性が向上することを見出した。

第三章では種々の遷移金属酸化物を酸化チタンに担持し、活性点である触媒表面の酸量を制御することで光SCR活性の向上を試みた。結果としてNb, Mo, Wの酸化物を担持すると活性が向上したが、これは反応中における触媒の安定性、触媒の酸量増加が活性向上に寄与していることを見出した。

第四章では量子化学計算を用いて光SCRの律速段階であるニトロソアミド種の分解速度と触媒の酸強度との関係について検討を行い、酸の強さが弱いほどニトロソアミド種の分解速度が向上するという結果を得た。酸化チタンにタングステン酸化物を担持すると光SCR活性は向上するが、計算結果から予測されたように触媒の弱酸点の増加によるものであることを明らかにした。

第五章では酸化チタンに担持されたタングステン酸アンモニウム由来のタングステン酸化物種の構造解明を行い、孤立四配位構造を有するタングステン酸化物種が担持された場合、光SCR活性が向上するが、凝集四配位種が生成すると活性が低下することを見出した。

第六章では酸化チタンを触媒として用いることで光SCOが比較的高い活性で進行することを見出した。反応の活性種は光照射下、触媒表面で生成するアミドラジカルと酸素アニオンラジカルであり、これらが反応する、Langmuir-Hinshelwood 反応機構で光SCOが進行することを明らかにした。また、種々の酸化チタンを用いて反応を行った結果、触媒の酸量と酸素アニオンラジカルの生成量が光SCO活性に強く影響していることを見出した。さらに、酸化チタンの結晶相によって生成する酸素アニオンラジカル種が異なり、O₂アニオンラジカルしか生成しないルチル型に比べてO₂, O₃アニ

オンラジカル種を生成するアナタース型酸化チタンの方が高い活性を示すことを見出した。これは O_3 アニオンラジカルの方が高い酸化力を有していることに起因する。

第七章では赤外吸収分光法を用いて酸化チタン表面に生成する反応中間体を観察し、反応機構の解明を行った。結果として、次のような反応機構を提唱した。1. 吸着アンモニアは光照射によって生成した正孔と反応することでアミドラジカルを生成する。2. アミドラジカルが触媒上で生成した酸素アニオンラジカルと反応することで表面 NO_x まで酸化される。3. 表面 NO_x 種がアミドラジカルと反応して中間体としてニトロソアミド種を生成する。4. ニトロソアミド種が分解することで窒素を生成する。

第八章では定常状態近似を用いた反応速度解析を行い、第六、七章から提唱した光SCOの反応機構の妥当性を検討するとともに、反応の律速過程を決定し、反応の高活性化について検討を行った。アナタース型、ルチル型どちらの酸化チタンにおいても反応の律速段階は表面 NO_x 種とアミドラジカルとの反応過程であった。また、アナタース型の方が高い活性を示す要因として表面 NO_x 種の生成量が多いことが明らかになった。これは生成する酸素アニオンラジカル種の酸化力の違いによるものと結論した。さらに、反応温度の上昇に伴い光SCOの活性が向上するが、これは律速過程の反応速度が向上したためであることが示された。以上の結果は提唱した反応機構を支持しており、その妥当性が示された。

第九章では光SCOに有効なヘテロポリ酸から合成した担持タングステン酸化物種の構造解明を行い、活性との相関について検討した。担持タングステン酸化物種の構造はX線吸収分光法により決定したが、この際、新規構造解析法を開発し、簡便に構造を見積もることに成功した。解析の結果、六配位構造のタングステン酸化物種が光SCOの活性向上に寄与していることが明らかになった。

最後にsummaryにおいて、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、不均一光触媒における吸着アンモニアの光活性化とその特性を用いた光触媒反応系の表面反応機作について詳しく検討し、表面ナノ構造の制御による実用レベルの光触媒反応系の構築を実現した結果をまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

酸化チタンに吸着したアンモニアが光励起されることで長寿命（～数分）アミドラジカルが生成することを見出し、この長寿命種の生成が光アンモニア脱硝反応（光SCR）を効率良く進行させていることを明らかにした。さらに、アミドラジカル種の生成には二通りの経路が存在し、酸化チタンの光励起（400nm以下の波長の光）だけでなく、アミドアニオンから酸化チタンへの直接電子遷移により酸化チタンでは吸収できない可視光（400-450nm）でも生成することを見出した。

触媒表面の酸性質（酸量、酸強度）と光SCR活性との関係について検討し、量子化学計算により弱酸点の増加が活性向上に寄与するという結論を得た。このことに基づき、酸化チタンにタングステン酸化物を担持することで表面酸強度の制御を行った結果、タングステン酸化物を高分散担持することで弱酸点が増加し、光SCRの活性が向上することを明らかにした。

酸化チタン上で、アンモニア光酸化反応（光SCO）が効率良く進行することを見出した。種々の酸化チタン上において光SCO反応を検討した結果、酸化チタン上で光励起により生成したアミドラジカルが酸素アニオンラジカルと反応して窒素酸化物を生成し、これがアミドラジカルと反応することでニトロソアミド種中間体を経て窒素を生成するという反応機構で進行することを明らかにした。また、反応の律速段階は窒素酸化物とアミドラジカルとの反応過程であった。

光SCOに有効なヘテロポリ酸から合成した担持タングステン酸化物種の構造解明を行うため、XAFSスペクトルの新規構造解析法を開発した。これにより六配位構造のタングステン酸化物種が有効な種であることを明らかにした。

以上の結果は光触媒反応における触媒表面機能と触媒作用の関係および反応機構を明確にした点で意義深い。また、得られた知見をもとに表面ナノ構造を設計し、実用化レベルの高活性光触媒反応系の構築に至っており、触媒設計に重要な指針を与えるものである。これらは学術上、実際に寄与することが少なくない。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20年1月28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。