

Title	Studies on Metal-Oxide Single-Site Photocatalysts with High Selectivity and Stability
Author(s)	森下, 雅嗣
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49635
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	もり した まま つく 森 下 雅 嗣
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 22999 号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Studies on Metal-Oxide Single-Site Photocatalysts with High Selectivity and Stability (高選択性および安定性を有する金属酸化物シングルサイト光触媒に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教 授 平井 隆之 (副査) 教 授 松村 道雄 教 授 實川浩一郎 准教授 白石 康浩

論文内容の要旨

本論文は、シリカ上に高分散状態で存在する金属酸化物の構造や周辺環境を制御することにより、安定な金属酸化物シングルサイト光触媒を合成する方法、ならびに選択的な物質変換を達成する方法について記述したものである。本論文は三章より構成される。

第一章では、チタン酸化物をシリカ上に高分散させたチタン含有シリカを触媒とし、アセトニトリルおよび分子状酸素の存在下で光照射することにより、オレフィンから高選択的・立体選択的にエポキシドを合成できることを見出した。ESR測定により、アセトニトリルは活性種上で進行する副反応を選択的に抑制する、「シールド効果」を発現し、これにより高いエポキシド選択性が実現されることを明らかにした。

第二章では、第一章で合成した光触媒のシリカ骨格中に疎水性のエタン基を導入したチタン含有メソポーラスオルガノシリカを合成した。本触媒によりオレフィンの光酸素化を行い、有機基の導入による影響を調べた。さらに、疎水化による酸素活性種の生成量ならびに基質のチタン種へのアクセスしやすさの変化をESRおよび発光スペクトル測定により詳細に検討し、疎水化による触媒特性の変化を定量的に評価した。

第三章では、従来のバナジウム含有メソポーラスシリカの調製条件をわずかに変えることで、水存在下でも光触媒活性を示す、耐水性バナジウム種含有シリカ触媒

を合成した。本触媒は、従来のバナジウム含有メソポーラスシリカよりも高い光触媒活性を示す。ESRならびに分光発光測定より、本触媒中のバナジウム酸化物はシリカマトリクスに閉じ込められた構造を有し、これが水存在下でも高い光触媒活性を示す要因であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、シリカ上に高分散状態で存在する金属酸化物の構造や周辺環境を制御することにより、安定な金属酸化物シングルサイト光触媒を合成する方法、ならびに選択的な物質変換を達成する方法について記述したものである。

第一章では、チタン酸化物をシリカ上に高分散させたチタン含有シリカ (T-S) を触媒とし、アセトニトリルおよび分子状酸素 (O₂) の存在下で光照射することにより、オレフィンから高選択的・立体選択的にエポキシドを合成できることを見出している。この反応系では、アセトニトリルは光励起種を溶媒和することによりオレフィンの光励起種へのアクセスだけを選択的に抑制する「シールド効果」を発現することを見出した。このため、オレフィンラジカルへの生成が選択的に抑制され、高いエポキシド選択性が実現されることを明らかにしている。さらに、T-S触媒を用いると、酸素ラジカルがオレフィンへダイレクトに付加するため立体構造を保持したままエポキシ化が進行し、99%を超える選択率で対応するエポキシドが得られた。100%に近い選択性でオレフィンの立体選択的エポキシ化を実現した光触媒系は、これが初めてである。

第二章では、第一章で合成したT-S触媒のシリカ骨格中に疎水性のエタン基を導入したチタン含有メソポーラスオルガノシリカ (T-OS) を合成してオレフィンの光酸素化を行い、有機基の導入による影響を調べている。有機基は、光励起種ならびに酸素ラジカルを不安定化させることにより、オレフィンのエポキシ化反応を抑制する一方、オレフィンのチタン種へのアクセスを促進することによりエポキシ化反応を促進し、T-S触媒と同程度の転化率を示すことを明らかにした。また、この際、T-OS触媒はT-S触媒と同様の高いエポキシド選択性を示し、本反応系においてもアセトニトリルによるシールド効果は有効であることを明らかにしている。

第三章では、従来のバナジウム含有メソポーラスシリカの調製条件をわずかに変えることで、水存在下でも光触媒活性を示す耐水性バナジウム種含有シリカ触媒の合成に成功している。本触媒中のバナジウム種はシリカマトリクスに閉じ込められた構造を有し、バナジウム種の加水分解が抑制され、水存在下でも活性を示す。さらに、本触媒中のバナジウム種は、シクロヘキサノールからプロトンを引き抜きやすい性質を持つことを見出した。このため、本触媒は耐水性を示すだけでなく、従来のバナジウム含有メソポーラスシリカよりも高い光触媒活性を示すことを明らかにしている。

以上のように、本論文は安定な金属酸化物シングルサイト光触媒を合成する方法、ならびに選択的な物質変換を達成する方法について重要な指針を示すものであり、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。