

平成 12 年 1 月 11 日

機能材料工学専攻	学籍番号	927551
申請者氏名	陳 暉	

指導教官氏名	西宮 伸幸
	竹市 力

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	Preparation and Characterization of Porous Materials Modified with Transition Metal Compounds (多孔体材料への遷移金属化合物の導入とその特性化)
------	--

高表面積で規則的な細孔を有する多孔体物質は物質の選択分離、触媒担体及び反応場モデル物質として有用である。従来規則的な細孔を有する多孔体はゼオライト、活性炭素繊維などのマイクロ多孔体に限られていた。このために直径の大きい分子の細孔内への拡散、吸着が困難であった。しかし、近年 FSM-16 に代表される規則的なメソ細孔(細孔径:2.5~5.0 nm)を有する新規多孔体物質の合成が報告され、注目されている。

本研究では規則的かつ均一な多孔体である Y 型ゼオライトと FSM-16 に着目し、これらの細孔表面を異種化学物質で修飾することにより新規機能の賦与を試みた。まず、マイクロ細孔を有する Y 型ゼオライトの細孔内表面にイオン交換法で Ti を導入し、酸化により TiO₂ 修飾を試みた。得られた試料の表面活性の評価をエタノール水溶液の光分解により行った。次に、メソ多孔体 FSM-16 にイオン交換性を賦与する目的で Al 含有 FSM-16 (Al-FSM-16) を合成した。細孔構造を保持しつつコバルトイオンをイオン交換的に導入し、続いて可逆的な O₂ 吸着性を示すコバルトサレンを細孔内に固定、修飾することを検討した。得られた複合試料の特性化と修飾による新規 O₂ 吸着性の発現について調べた。

以上、研究の背景と目的、達成内容の概要を第一章に記した。

第二章では、マイクロ細孔を有する Y 型ゼオライトの細孔内に二酸化チタンの微粒子を高分散修飾し、エタノール水溶液の光分解機能を調べた。オキザロチタン酸アンモニウム水溶液を用いて低濃度イオン交換一か焼を繰り返すことによってゼオライトの細孔内に多くの TiO₂ を高分散させた。吸着手法に基づき、TiO₂ 修飾によるゼオライト細孔径の変化を考察した。EXAFS と IR により、修飾した TiO₂ はアナターゼ微結晶で存在し、一部は Ti-O-Si 結合でゼオライトと結合していることを見出し、イオン交換法一か焼の繰り返しによる TiO₂ 修飾機構について考察した。さらに、ゼオライトの細孔内に TiO₂ を修飾した試料に白金を含浸させた後、エタノール水溶液の光分解触媒活性を調べた。TiO₂ 修飾ゼオライトでは純粋な TiO₂ に比べてエタノールの光分解が促進される。すなわち、Y 型ゼオライトの細孔内に TiO₂ を修飾することにより、新たな機能が賦与されると共に、修飾した TiO₂ はゼオライトの細孔内で高い活性を呈する。

第三章では、比較的大きな分子をメソ多孔体材料 FSM-16 の細孔内に導入し、新規機能を賦与することを目的として、Al-FSM-16 細孔内への遷移金属錯体の新規修飾法を考案した。Al-FSM-16 は水分を吸着すると加水分解により骨格内 Si-O-Si 結合の一部が Si-OH になり、

規則的な細孔構造が崩れるため、普通の水溶液中でのイオン交換及びキレート化による修飾方法は適用できない。そこで本研究では無水酢酸コバルトの氷酢酸溶液を用いて Co^{2+} を Al-FSM-16 細孔内にイオン交換的に導入した。さらにサレンのキレート化により、Al-FSM-16 の構造内を Co-Salen で修飾した。XRD, N_2 吸着及び TEM の結果により、Al-FSM-16 は Co-Salen 修飾後も細孔構造を保持しているのが判った。また IR の結果により、Co-Salen 分子が Al-FSM-16(n)(Si/Al 比)細孔内に存在することが分かった。

第四章では、Co-Salen 修飾した試料 Co-Salen-Al-FSM-16(n)への機能賦与を確かめるために 298 K での酸素吸着を行った。試料 Co-Salen-Al-FSM-16(60.0)の酸素吸着量は $0.275 \text{ mmol g}^{-1}$ であり、Co-Salen 修飾する前の Al-FSM-16(60.0)の場合の $0.085 \text{ mmol g}^{-1}$ に比べて 3 倍に増加したことが分かった。Co-Salen を Al-FSM-16(60)に修飾することにより、Co-Salen 分子当たりの酸素吸着量比($\text{O}_2/\text{Co-Salen}$ 比)は、純粋な Co-Salen の酸素吸着量の 7 倍以上となった。

第五章は、本研究により得られた知見をまとめたものである。

本研究により確立した新しい手法は、今後の多孔体物質の機能化に役立つものと期待される。