

学位論文の要旨

Abstract of Thesis

研究科 School	自然科学研究科
専攻 Division	地球生命物質科学専攻
学生番号 Student No.	51425202
氏名 Name	織田 晃

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

特異 Al 配列を有するゼオライトサブナノ空間場を利用した
新奇亜鉛イオン (Zn^{2+} , Zn^+ , Zn_2^{2+}) の創製

学位論文の要旨 Abstract of Thesis

人類が生活するうえで欠かせない化学物質のほとんどは触媒を利用することによって作りだされている。近年、世界人口の増加に伴うエネルギー需要の増加により、既存の触媒よりも優れた触媒の開発が望まれている。しかし、そのような触媒を設計する指針を得ることは容易ではない。その主な要因として、「既存の触媒の活性点の電子状態およびその創出メカニズムについて理解された例が少ない」、 「触媒能を秘めた元素は限られているため、触媒設計のバリエーションが乏しい」などが挙げられる。

近年、元素戦略や新奇触媒材料開発などの観点から、微粒子金属を原子レベルで混合することによって創製された微粒子合金による、新奇な電子状態の創出を目指した「化学」が注目されている。元素に新奇な電子状態を賦与する方法は合金化だけではない。アメリカの Castleman のグループは電子の足し算によって、もとの元素とは異なる元素の特性をつくり出せることを報告している。たとえば、Zr (電子数 $4: 5s^2 + 4d^2$) と O (電子数 $6: 2s^2 + 2p^4$) の組み合わせで Pd (電子数 $10: 5s^2 + 4d^8$) の特性をつくり出せるとのことである。彼らは、これらを super-ion および super-atom と名付けている。上述した合金でも類似した現象が発現する。これらを「21 世紀の錬金術」と言っても過言ではなく、このような錬金術は触媒設計の幅を飛躍的に広げ、既存の触媒よりも優れた触媒の開発を可能とするポテンシャルを秘めていると認識できる。

一方、私は、学士・修士・博士課程で、ゼオライトサブナノ空間場を利用し、既存の元素による新しい機能を創出すること (ゼオライト場を利用した錬金術) を目指して研究を行った。その際、ゼオライトサブナノ空間場として東ソー社製の Si/Al=11.9 の MFI 型ゼオライト (MFI) を用いた。このゼオライトの特異な Al 配列を利用すれば、酸化・還元反応に対して不活性な性質を有する Zn^{2+} の電子状態を様々に制御することが可能であることを見いだした。そして、それらの現象は特定の Al 配列を有する MFI サイトを仮定した計算により説明できることを提案した。この研究は、これまで全く解明されていなかったゼオライト中の Al 配置について重要な知見を与える研究でもある。以下に本研究の内容を記す。

(1) 室温近傍での Zn^{2+} MFI による CH_4 活性化とその機構: MFI 中の特定のサイトにイオン交換された Zn^{2+} 上では CH_4 解離反応が、室温近傍でさえ、起る. この CH_4 活性点として機能する Zn^{2+} 上では室温での H_2 解離反応も起る. $H_2 \cdot CH_4$ 活性化過程で Zn^{2+} は電子受容体として機能する. これらは M7S2 Al 配列を有する M7 サイト上にイオン交換された Zn^{2+} の状態を再現したモデルを利用した計算によって支持することが可能であり, この事実は, M7S2 Al 配列またはそれに似通った Al 配列の存在を示唆する. M7S2 Al 配列のように比較的 Al-Al 距離が長い Al 配列 (Al-Al: 5.75 Å) を有する MFI イオン交換サイトは Zn^{2+} -O_L 間の相互作用を不安定化させ, Zn^{2+} の電子受容性 ($H_2 \cdot CH_4$ 活性化能) を高める, といった性質を有する.

(2) MFI 中の原子状亜鉛の光励起状態を利用した常磁性一価亜鉛イオンの創製: $Zn^{2+} \rightarrow ZnH^+$ (水素解離吸着種) を経由して原子状亜鉛 (Zn^0) を調製し, その種の 4s-4p 遷移を光励起し, 三重項励起状態を MFI 中につくりだすことで, Zn^{0*} と MFI 中に存在する B 酸点の H^+ との交換反応が生じ, 安定な常磁性 Zn^+ を創製可能であることを見いだした. このメカニズムは, 三重項励起状態 Zn^0 の 4p 励起電子が B 酸点の H^+ の 1s 空軌道に移動するといったシンプルな酸化・還元反応機構で表されることを明らかにした. このようにして MFI 中に形成された常磁性 Zn^+ は, 室温でさえも, O_2 と相互作用し, 吸着した O_2 に一電子供与し, *end on* 型の $[Zn^{2+}-(O_2) \cdot]^+$ を形成する. この反応は, Zn^+ の SOMO (4s 軌道) のエネルギー準位が O_2 の SOMO よりも高いことに由来することを DFT 計算で明らかにした.

(3) MFI 場上で実現した熱安定な Zn_2^{2+} の形成および可逆な Zn^+-Zn^+ 結合解離反応: H^+ MFI に適切な量の亜鉛ガスを導入すると, まず, 電子受容性の高い Zn^{2+} が形成し, 更に Zn^0 を加えて反応させると Zn^{2+} と Zn^0 との間で逆不均一化反応が生じ, 安定な Zn_2^{2+} に転換されることがわかった. MFI 中に形成した Zn_2^{2+} は既存の Zn_2^{2+} 錯体よりも高い熱安定性を示す. 即ち, MFI 場は Zn_2^{2+} を安定に創製する場として機能する性質を有する. この種の Zn^+-Zn^+ 結合は UV 光と熱により可逆的に解離可能であることも見いだした. この現象は特定の Al 配列を有する MFI 場上に形成した Zn_2^{2+} に対して二つのエネルギー極小値を与えるという性質によって可能となる. M7S2 Al 配列を有する M7 サイト上にイオン交換された Zn^{2+} や Zn_2^{2+} の状態を再現したモデルを利用した DFT 計算によって一連の実験結果を再現することが可能である. この事実は, M7S2 Al 配列の存在を支持する.

(1)-(3) の研究成果から, 著者は, 特異 Al 配列を有する MFI サブナノ空間場, M7S2 Al 配列場, を利用することで「 $H_2 \cdot CH_4$ 不均一結合開裂反応を室温で引き起こすほど優れた電子受容性を示す Zn^{2+} », 「室温で O_2 に一電子供与して安定な超酸化物を形成するといった高い還元力を秘めた常磁性の Zn^+ », 「紫外光と熱処理過程で可逆に Zn^+-Zn^+ 結合を解離するといった奇妙な物性を有する熱安定な Zn_2^{2+} 」をつくり出すことが可能である, という結論を導き出した. ゼオライトの Al 配列を特定することは難しいと云われてきたけれども, 本研究によって初めて言及できたものと判断している. 狙った位置に Al を導入できる方法が確立すれば, より優れた機能の発現が可能となることが期待される. よって, 本研究成果は, 触媒化学のみならず, 無機化学の分野を開拓するポテンシャルを秘めた成果であると認識する.

M7S2 site

