

|         |   |
|---------|---|
| 氏名      | 板 谷 篤 司                                   |
| 授与した学位  | 博 士                                       |
| 専攻分野の名称 | 理 学                                       |
| 学位授与番号  | 博甲第2693号                                  |
| 学位授与の日付 | 平成16年 3月25日                               |
| 学位授与の要件 | 自然科学研究科物質分子科学専攻<br>(学位規則第4条第1項該当)         |
| 学位論文の題目 | 特異な窒素吸着能を有する銅イオン交換ゼオライトにおける<br>イオン交換状態の解明 |
| 論文審査委員  | 教授 長尾 眞彦 教授 山本 峻三 教授 田中 秀樹                |

### 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

NO<sub>x</sub>の分解反応において高い触媒活性を示す銅イオン交換 ZSM-5 ゼオライト (CuZSM-5) は室温でも窒素分子を強く吸着するという特異な性質を有し、これらの特性の発現には試料の真空加熱により形成される 1 価の銅イオン (Cu<sup>+</sup>) 種が関与していることがこれまでの研究で明らかにされている。このような CuZSM-5 の呈する触媒作用や吸着現象における活性サイトについての状態解析を行った研究例は数多くあるが、銅イオン交換に用いた溶液の種類 (カウンターイオンの型が異なる) が最終的に得られる CuZSM-5 試料の諸特性に及ぼす影響についてはほとんど知られていない。

本研究では、この未解決の問題を解明すべく、Cu<sup>2+</sup> イオンおよび異なる型のカウンターイオンを含む水溶液を用いて調製した CuZSM-5 試料について、吸着量・吸着熱測定や IR, EPR, DR, XAFS など各種の分光学的測定によりキャラクタリゼーションを行うとともに、イオン交換状態と窒素吸着特性との関連について調べた。

本研究により、イオン交換溶液中に含まれるカウンターイオンの違いにより、試料中に交換された Cu<sup>2+</sup> 種の状態が異なることがわかった。そして、カウンターイオンとして大きい pK<sub>a</sub> 値をもつカルボキシラト (COO<sup>-</sup>) を含んだ Cu<sup>2+</sup> 水溶液を用いて調製した CuZSM-5 試料は、他の Cu<sup>2+</sup> 水溶液を用いて調製した試料よりも、室温における窒素吸着能が優れていることを見いだした。さらに、この CuZSM-5-N<sub>2</sub>系における特異な吸着現象を熱量的に捉え、相互作用の強いことを実証した。また、CuZSM-5 中に交換された Cu<sup>2+</sup> 種が真空熱処理過程において Cu<sup>+</sup> 種へ還元される挙動は、イオン交換率およびイオン交換溶液中に含まれるカウンターイオンの型により異なっていることが明らかとなった。これらの結果に基づいて、カルボキシラトをより多く含んだ Cu<sup>2+</sup> 水溶液を用いて CuZSM-5 を調製すれば、窒素吸着に有効な銅イオンの割合を増加させることが可能であり、サイト選択的な銅イオン交換法を確立することができた。

本研究で得られた知見は、窒素の分離や固定化あるいは活性化の材料としての CuZSM-5 の有用性を高めるものであると考えられる。

## 論文審査結果の要旨

多孔質ゼオライト中のナトリウムまたは水素イオンを銅イオンで交換した ZSM-5 型ゼオライト (CuZSM-5) が窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の分解反応において高い触媒活性を示すだけでなく、室温においても窒素分子を強く吸着するという特異な性質をもっていることが見出されて以来、その特性の発現原因と機構の解明が多くの研究者の関心事となっている。

本論文では、このような CuZSM-5 の特性の発現が、銅イオン交換後の真空熱処理過程で還元された銅イオン (Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup>) の状態に依存することをつきとめ、それはまた、イオン交換を行う際に用いたイオン交換溶液中に含まれる対イオンの影響を強く受けることが明らかにされている。ZSM-5 ゼオライト (Si/Al=11.9) について、プロピオン酸銅(II) [Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>]、酢酸銅(II) [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]、ギ酸銅(II) [Cu(HCOO)<sub>2</sub>]、塩化銅(II) [CuCl<sub>2</sub>]、硝酸銅(II) [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] の各水溶液を用いて銅イオン交換を行い、水溶液中での銅イオンの周りの状態を可視 (VIS) 吸収および電子常磁性共鳴 (EPR) スペクトル測定により調べるとともに、イオン交換された銅イオンの状態を、拡散反射 (DR), EPR, 赤外線吸収 (IR), X線吸収微細構造 (XAFS) および発光スペクトルなどの各種分光学的測定を駆使して調べている。さらに、こうして調製された CuZSM-5 試料について、昇温脱離 (TPD), 質量分析, 窒素の吸着量・吸着熱などの測定により、吸着特性の比較検討を行っている。その結果、イオン交換時の Cu<sup>2+</sup> 種の大部分はアクア錯体の形で存在しており、対イオンとして C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> あるいは CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> を含んだ場合、Cu<sup>2+</sup> 種は、これらの陰イオンと錯体を形成していることが明らかにされている。また、これらの対イオンを含んだ水溶液を用いて調製した CuZSM-5 試料は、他の Cu<sup>2+</sup> 水溶液を用いて調製した試料よりも室温における窒素分子の吸着により有能であることが明らかにされている。すなわち、銅イオンが ZSM-5 中に存在する窒素吸着に有効なサイトで選択的に交換されたことを表している。さらに、より高い p*K*<sub>a</sub> 値をもつカルボキシラトを含んだ Cu(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液を用いて調製した試料は極めて高い窒素吸着能を有し、その初期吸着熱は 85 kJ mol<sup>-1</sup> にも達することを確認している。これらの研究は、銅イオン交換率の異なる試料についても展開され、CuZSM-5 中に交換された Cu<sup>2+</sup> 種の真空熱処理過程における Cu<sup>+</sup> 種への還元挙動は、イオン交換率およびイオン交換溶液中に含まれる対イオンのタイプにより異なることが明らかとなった。

以上の結果から、カルボキシラトをより多く含んだ Cu<sup>2+</sup> 水溶液を用いて CuZSM-5 を調製すれば、窒素吸着に有効な銅イオンの割合をさらに増加させることが可能であり、サイト選択的な銅イオン交換法が確立されたといえる。本研究により得られた知見は、窒素の分離や固定化あるいは活性化材料としての CuZSM-5 の有用性を高めるとともに、触媒活性と窒素吸着能をよりいっそう高めた多機能性物質の開発・創製にもつながる基礎的データとしても有用である。

よって、本論文は博士の学位論文に値するものと認定する。