

| | | | |
|---------|------------------------------------|----------|----------|
| 氏 名 | 田中 大士 | | |
| 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3641号 | | |
| 学位授与の日付 | 平成20年 3月25日 | | |
| 学位授与の要件 | 自然科学研究科機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当) | | |
| 学位論文の題目 | 規則性ナノ多孔体中に交換された金属イオンの特異な気体吸着能と触媒作用 | | |
| 論文審査委員 | 教授 黒田 泰重 | 教授 山本 峻三 | 教授 田中 秀樹 |

学位論文内容の要旨

銅イオン交換MFI型ゼオライト (CuMFI) は窒素酸化物 (NO_x) の直接分解反応に高い触媒活性を示し、さらに、室温でも N_2 分子を強く吸着するという極めて特異な性質を有している。CuMFIの示す N_2 吸着およびNO分解の両現象において、その活性サイトは試料を高温で真空熱処理することで形成される1価の銅イオン (Cu^+) であることは知られているが、その詳細については未だ明らかにはされていない。

本研究では、ゼオライトの有する特性を支配する要因の一つとして挙げられる構成成分であるSiとAlのモル比 (Si/Al比) が異なるCuMFIについて N_2 吸着特性およびNO分解活性を比較検討するとともに、それらの活性サイトの状態を明らかにした。また、CuMFIの室温における N_2 吸着能を高めるための新規的な試料調製法を開拓した。さらに、CuMFI中の Cu^+ イオンの有する特異な性質を明らかにするために、ゼオライトよりも大きな円筒状の細孔を有し、さらに、その細孔の大きさを制御できるメソ多孔体シリカ、MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41)、をもとに規則的な細孔構造に起因した細孔の表面状態について検討した。

Si/Al比の異なるMFI型ゼオライトおよび異なる銅イオン交換溶液を用いて調製したCuMFI試料について301 Kにおける N_2 吸着特性を比較検討したところ、Si/Al比が19.8のMFIと $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2$ 水溶液を用いて調製したCuMFI試料が極めて高い N_2 吸着活性を示すことがわかった。また、三配位の Cu^+ イオンが室温における N_2 吸着に有効であり、1:1の割合で N_2 分子と相互作用することが明らかとなった。COをプローブ分子とした吸着熱および分光学的な測定から、CuMFI試料によるNO分解は二種類のイオン交換サイト上に存在する Cu^+ イオン (二配位と三配位) が対となって存在する必要があることを明らかにした。

CuMFIの室温における N_2 吸着能を高める手法として、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ の混合溶液を用いた銅イオン交換法を確立した。この混合溶液を用いて銅イオン交換したときの優位点として、配位した酢酸イオンを有する銅錯体が三配位のイオン交換サイトへ選択的に交換されること、また、銅イオンに配位した状態で試料中に取り込まれた酢酸イオンが真空熱処理過程において還元剤として作用し Cu^{2+} から Cu^+ への還元を促進する効果があることを見出した。

MCM-41をもとに細孔径の大きさによる細孔壁面上の歪みを考えると、細孔径が小さくなるにつれて細孔を構成しているシリカの5員環あるいは6員環には、大きな歪みがかかる。アモルファス状のシリカではこの歪みが緩和されるが、3～4 nm程度の細孔径を有するMCM-41ではその影響は少ないものの、2 nm前後の細孔になるとその歪みの効果が大きくなることがわかった。この細孔径の大きさおよび規則的な構造を有することによる歪みが、その歪みのかかった部位に担持された金属イオンの状態に特異的な影響を及ぼすことを見出した。

本研究で得られた知見によって、窒素の分離や固定化あるいは活性化の材料としてのCuMFIの有用性を高めることが可能となる。また、新規的な触媒材料として近年注目を浴びているMCM-41の細孔構造に関する極めて重要な情報が本研究で得られた。

論文審査結果の要旨

規則性ナノ多孔体（MFI型ゼオライトおよびMCM-41試料）中に交換された金属イオンによって引き起こされる特異な気体吸着能と触媒作用に関する研究内容である。

室温での窒素吸着やNO_x分解触媒として高い活性を有する銅イオン交換MFI型ゼオライト(CuMFI)に関して、活性サイトの状態と役割の詳細はこれまで明らかになっていない。この研究は、これらの現象において重要な役割を演じている活性サイトの解明をめざしたものであり、特に、窒素吸着特異性の解析および高い窒素吸着能を有する試料の新規調製法の開発についてなされた。まず、Si/Alの値が異なるCuMFI型ゼオライトの窒素吸着特性を種々の分光法を駆使した実験を行うことによって比較検討し、活性サイトの状態を解明した。これら結果を基礎にして、CuMFIの室温における窒素吸着能を高めるための新規な試料調製法を確立した。さらに研究を展開し、ナノメートルサイズの細孔を有するMCM-41試料に銅およびニッケルイオンを担持し、規則的に制御されたナノサイズの細孔（細孔径の異なる試料）表面上の金属イオンの状態と細孔径が触媒作用におよぼす効果を解析し、これらの試料において観測された興味深い触媒作用に関与する要因を明らかにした。

これらの成果は今後の機能性材料開発に極めて重要な知見を与えるものであり、しかも、新しい発見と新しい解釈を提案している論文となっている。以上の点から、本研究は学位論文（理学）に値すると判断できる。