

氏名	熊代 良太郎
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 1882号
学位授与の日付	平成11年3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	銅イオン交換したhigh-silicaゼオライトの気体吸着特性と 銅イオン種の状態
論文審査委員	教授 長尾 真彦 教授 柏野 節夫 教授 山本 峻三

### 学位論文内容の要旨

本研究は、銅イオンでイオン交換した ZSM-5 ゼオライト (CuZSM-5) について、吸着熱、吸着等温線などの定量的な測定、ならびに IR スペクトル、XAFS スペクトルなどの分光学的な測定を行い、 $N_2$ 、CO、NO に対する吸着特性を詳細に検討するとともに吸着サイトとなる銅イオン種の状態を明らかにすることを目的として行ったものである。CuZSM-5 中のイオン交換された 2 価の銅イオン種は真空熱処理により約 70% が 1 価の銅イオン種 ( $Cu^+$  種) に還元されることがわかった。CO をプローブ分子として用いた各種の測定より、CuZSM-5 中には CO との相互作用の強さの異なる 3 種類の  $Cu^+$  種が存在し、そのうち 2 種類は異なったイオン交換サイト上に存在する  $Cu^+$  種 (それぞれ 120 および 100  $kJ\ mol^{-1}$  の微分吸着熱を、また IR スペクトルにおいて 2159 と 2151  $cm^{-1}$  に CO の伸縮振動による吸収バンドを与える)、そしてもう 1 種類はゼオライト中の silica-like な性質をもつ表面部分に存在する  $Cu^+$  種 (100~60  $kJ\ mol^{-1}$  の微分吸着熱と、2135  $cm^{-1}$  に CO の伸縮振動による吸収バンドを与える) であることが明らかになった。また、1 価の銅イオンの正電荷に影響を及ぼす格子酸素原子 ( $O_{(L)}$ ) の配位数の違いにより、 $O_{(L)2}Cu^+$  種に不可逆的に吸着された CO 分子が 2159  $cm^{-1}$  に IR バンドを生じ、 $O_{(L)3}Cu^+$  種に不可逆的に吸着された CO 分子が 2151  $cm^{-1}$  に IR バンドを生じることがわかった。さらに、銅イオン交換率の低い試料においては  $O_{(L)2}Cu^+$  種の割合が大きく、銅イオン交換率の高い試料においては  $O_{(L)3}Cu^+$  種の割合が大きいこともわかった。CuZSM-5 は室温においても  $N_2$  を強く吸着し、 $O_{(L)3}Cu^+$  種がその吸着サイトとしてはたっているが、 $N_2$  吸着と関連のある NO 分解反応においては、 $O_{(L)2}Cu^+$  種と  $O_{(L)3}Cu^+$  種とが対になって活性サイトとして作用していることが推測された。微分吸着熱と吸着種の IR スペクトルデータの詳細な解析から、 $Cu^+$  種と  $N_2$  との結合は  $N_2$  から 1 価の銅イオンへ電子を供与することによる  $\sigma$  結合であることが明らかになった。このように  $N_2$  吸着特性および NO 分解触媒としての特性が詳細に解明されたことは、窒素の分離・固定化材料および NOx 分解触媒としての銅イオン交換ゼオライトの応用への展開に道を拓くものと考えられる。

## 論文審査結果の要旨

銅イオン交換した high-silica タイプの ZSM-5 ゼオライト (CuZSM-5) は, NO<sub>x</sub> の分解反応において高い触媒活性を示すことが知られており, また最近, 真空熱処理を施した CuZSM-5 が室温でも窒素 (N<sub>2</sub>) を強く吸着するという特異な性質をもっていることがわかってきた。しかしながら, CuZSM-5 が示すこのような触媒活性や吸着特性の発現に対してイオン交換された銅イオン種の関与が考えられるものの, その詳細については未だ明らかにされていない。

本論文は, このような背景のもとに, イオン交換率および Si/Al 比の異なる CuZSM-5 について N<sub>2</sub>, 一酸化炭素 (CO), 一酸化窒素 (NO) などの気体に対する吸着特性を詳細に検討するとともに, 吸着サイトと考えられる銅イオン種の状態を明らかにすることを目的として行われた研究をまとめたものである。研究方法としては, イオン交換率および Si/Al 比の異なる CuZSM-5 試料を調製し, これについて吸着熱, 吸着等温線, 吸着種の脱離量などの測定, ならびに IR, XAFS (EXAFS および XANES), 発光スペクトルなどの分光学的な測定により, 定性および定量の両面から吸着サイトとなる銅イオン種の状態をしらべている。本研究で得られた成果をまとめると次のようである: ① CuZSM-5 中のイオン交換された銅イオン種は 2 価の状態では dimer を形成しているが, 873 K での真空熱処理によりその約 70% が 1 価の銅イオン種 (Cu<sup>+</sup> 種) に還元されることがわかった。② CO をプローブ分子として用いた各種の測定結果より, CuZSM-5 中には CO との相互作用の強さの異なる 3 種類の Cu<sup>+</sup> 種が存在し, そのうち 2 種類は異なったイオン交換サイト上に存在する Cu<sup>+</sup> 種, もう 1 種類はゼオライト中の silica-like な表面部分に存在する Cu<sup>+</sup> 種であることが明らかにされた。③ 室温における窒素の強い吸着に対しては, Cu<sup>+</sup> 種に 3 個の格子酸素原子が配位した O<sub>(L)3</sub>Cu<sup>+</sup> 種 [O<sub>(L)</sub>: 格子酸素原子] が吸着サイトとして作用していることがわかった。④ CO の吸着に対しては, 3 種の Cu<sup>+</sup> 種がすべて吸着サイトとしてはたらいっている。⑤ NO の分解反応において活性サイトとして作用するのはイオン交換サイト上にある 2 種類の Cu<sup>+</sup> 種, すなわち格子酸素原子 2 個が配位した O<sub>(L)2</sub>Cu<sup>+</sup> 種と 3 個が配位した O<sub>(L)3</sub>Cu<sup>+</sup> 種とが対になってはたらいっていることが明らかにされた。⑥ N<sub>2</sub> および CO とゼオライト中の Cu<sup>+</sup> 種との結合は σ 結合であることが明らかにされた。

このように, 本論文の研究は, これまで概念的な情報しか得られていなかったゼオライト中の銅イオン種の状態について, 定性・定量的かつ詳細に解明しており, この研究成果は窒素の分離・固定化材料および NO<sub>x</sub> 分解触媒としての銅イオン交換ゼオライトの応用への展開においてきわめて有用な指針を与えるものである。よって, 本論文は博士 (理学) の学位論文に値するものと認定する。