## 博士論文

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

平成11年3月

熊代良太郎

岡山大学大学院 自然科学研究科

銅イオン交換した high-silica ゼオライトの

博士論文

気体吸着特性と銅イオン種の状態

平成11年3月

熊代良太郎

岡山大学大学院 自然科学研究科

#### 第1章 緒 論

### 1.1 本研究の背景 1.1.1 固体表面における吸着現象 1.1.2 ゼオライト 1.1.3 ゼオライトの吸着剤および触媒とし~ 1.1.4 ZSM-5 ゼオライト 1.1.5 NOx 分解触媒 1.1.6 NOx 分解触媒としての銅イオン交換-1.1.7 室温における窒素の特異吸着 1.2 1価の銅イオン種のキャラクタリゼー 1.2.1 発光スペクトルの測定 1.2.2 XAFS 測定 1.2.3 プローブ分子を用いたIRスペクトル 1.2.4 微分吸着熱測定 1.2.5 吸着種中の結合状態と吸着サイトー呖 1.3 本研究の目的 参考文献 第2章 試料および測定法 2.1 はじめに 2.2 試料調製

- 2.2.1 ゼオライト 2.2.2 銅イオン交換 2.2.3 アルカリ金属イオン交換 2.2.4 試料の前処理 2.3 測定
- 2.3.1 吸着等温線および微分吸着熱測定
- 2.3.2 赤外線吸収 (IR) スペクトル測定
- 2.3.3 発光スペクトル測定
- 2.3.4 昇温脱離 (TPD) スペクトル測定
- 2.3.5 CO 脱離量の測定
- 2.3.6 XAFS (X線吸収微細構造) スペクトル
- 参考文献
- 第3章 CuZSM-5中の銅イオン種の状態。 3.1 はじめに

  - 3.2 ZSM-5 ゼオライト中のイオン交換され 3.2.1 銅イオン水溶液中でのイオン交換
  - 3.2.2 XANES スペクトル測定による銅イオ

	目	次
		1
		1
		1
		2
ての有用性		4
		5
		7
2771 -		7
ーションお上びガフ吸差状態の破垢		8
ションわるの方へ吸着状態の時間		11
		11
測定		12
		13
及着種間の結合状態		13
		14
		16
		21
		21
		21
		21
		22
		22
		22
		23
		23
		25
		26
		26
/測定		26
		27
とその還元過程		29
		29
れた銅イオン種の状態		29
		30
ン種の状態の検討		30

i

	3.2.3 EXAFS 測定による銅イオン種の状態の検討	32
	3.2.4 IRスペクトル測定による銅イオン種の状態の検討	33
	3.2.5 化学量論から予想される値以上に銅イオン交換された CuZSM-5 試料中の銅イオン種の状態	35
	3.3 真空熱処理による銅イオン種の状態変化	36
	3.3.1 真空熱処理過程における XANES スペクトル	36
	3.3.2 真空熱処理過程における発光スペクトル	38
	3.3.3 真空熱処理により還元されない銅イオン種	39
	3.3.4 真空熱処理過程における EXAFS	39
	3.3.5 真空熱処理過程における IR スペクトル	41
	3.3.6 CuZSM-5中の2価の銅イオン種の1価への還元過程	43
	3.4 真空熱処理により形成された1価の銅イオン種の全銅イオン種に対する量的割合	45
	3.4.1 真空熱処理過程における CuZSM-5 中の1価の銅イオン種の割合の変化 (相対的割合)	45
	3.4.2 真空熱処理過程における CuZSM-5 試料中の1価の銅イオン種の割合の変化(絶対量)	47
	3.5 まとめ	50
	参考文献	52
第	4章 CuZSM-5中の1価の銅イオン種の気体吸着特性	55
	4.1 はじめに	55
	4.2 室温における N₂特異吸着	55
	4.2.1 N2吸着過程のIRスペクトル	56
	4.2.2 N2の吸着等温線および微分吸着熱	59
	4.2.3 CuZSM-5 試料中の N <sub>2</sub> 特異吸着サイト	62
	4.3 CO不可逆吸着サイトとしての1価の銅イオン種	62
	4.3.1 COの吸着等温線および微分吸着熱	62
	4.3.2 CO 脱離挙動	66
	4.3.3 CO の吸着・脱離過程における発光スペクトル	68
	4.3.4 COの吸着・脱離過程における XANES スペクトル	69
	4.3.5 COの吸着・脱離過程における EXAFS スペクトル	72
	4.3.6 COの吸着過程における IR スペクトルの変化	76
	4.3.7 COの脱離過程における IR スペクトルの変化	78
	4.3.8 COの脱離過程の解析	81
	4.3.9 COの不可逆吸着サイトとしての1価の銅イオン種の状態	81
	4.4 まとめ	84
	参考文献	86
第	5章 銅イオン交換率とSi/Al比の及ぼすCuZSM-5中の銅イオン種の状態への影響	89
	5.1 はじめに	89
	5.2 銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 中に形成される1価の銅イオン種	90
	5.2.1 銅イオン交換率と CO 吸着量との関係	90
	5.2.2 銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 についての IR スペクトル:	
	CO 伸縮振動による吸収バンドの解析	92
	5.2.3 銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 についての発光バンドの解析	94

5.2.4	ZSM-5 ゼオライト中のイオン交換サイ
5.3 室	温における N2吸着サイトとしての1
5.3.1	銅イオン交換率による N2吸着量の変化
5.3.2	N2吸着サイトとしての1価の銅イオン
5.3.3	発光スペクトルによる N2吸着サイトと
5.4 Si	/Al 比の異なる CuZSM-5 ゼオライト
5.4.1	XANES スペクトルによる検討
5.4.2	XANES スペクトルによる検討 (CO 吸
5.4.3	CO をプローブ分子として用いた IRス
5.4.4	high-silica ゼオライト中の1価の銅イ
5.5 銅	イオン交換YゼオライトとUSY ゼニ
5.5.1	銅イオン交換 USY ゼオライトについて
5.5.2	IRスペクトル
5.5.3	XANES スペクトルによる CuUSY ゼミ
	CO分子との相互作用の検討
5.5.4	IR スペクトルによる CuUSY ゼオライ
	CO分子との相互作用の検討
5.5.5	発光スペクトルによる CuUSY ゼオラー
5.5.6	真空熱処理過程における CuUSY ゼオ
5.5.7	CuUSY ゼオライト中の N2吸着サイト
5.6 <i>±</i>	とめ
参考文南	犬
第6章 Cu	uZSM-5中のNO分解に対して活
6.1 は	じめに
6.2 Cu	ZSM-5における室温でのNO分解
6.2.1	IR スペクトルによる検討
6.2.2	NO の分解時における CuZSM-5 中の針
6.3 Cu	ZSM-5中のNO分解活性サイトとし
6.3.1	NO分解活性サイトとしての1価の銅イ
6.3.2	Si/Al比の異なる CuZSM-5 についての
6.3.3	NO分解活性の銅イオン交換率に対する
6.4 酸	素処理後の再真空熱処理過程におけ
6.4.1	酸素処理後の真空熱処理過程における銀
	XANES スペクトルによる検討
6.4.2	酸素処理後の真空熱処理による再還元過

ii

5.2.4 ZSM-5 ゼオライト中のイオン交換サイトの性質と1価の銅イオン種の性質との関連性	97
5.3 室温における N2吸着サイトとしての1価の銅イオン種	98
5.3.1 銅イオン交換率による № 吸着量の変化	98
5.3.2 №吸着サイトとしての1価の銅イオン種の状態: COをプローブ分子として用いての検討	98
5.3.3 発光スペクトルによる N2吸着サイトとしての1価の銅イオン種の評価	101
5.4 Si/Al 比の異なる CuZSM-5 ゼオライト	103
5.4.1 XANES スペクトルによる検討	104
5.4.2 XANES スペクトルによる検討 (CO 吸着および脱離過程)	105
5.4.3 COをプローブ分子として用いた IR スペクトルによる検討	105
5.4.4 high-silica ゼオライト中の1価の銅イオン種	107
5.5 銅イオン交換 Y ゼオライトと USY ゼオライト	109
5.5.1 銅イオン交換 USY ゼオライトについての N2吸着等温線	111
5.5.2 IRスペクトル	111
5.5.3 XANES スペクトルによる CuUSY ゼオライト中の1価の銅イオン種と	
CO分子との相互作用の検討	112
5.5.4 IR スペクトルによる CuUSY ゼオライト中の1価の銅イオン種と	
CO分子との相互作用の検討	114
5.5.5 発光スペクトルによる CuUSY ゼオライト中の1価の銅イオン種の状態の検討	115
5.5.6 真空熱処理過程における CuUSY ゼオライト中の銅イオン種の状態変化	117
5.5.7 CuUSY ゼオライト中の N2 吸着サイトとしての 1 価の銅イオン種	118
.6 まとめ	118
参考文献	121
章 CuZSM-5中のNO分解に対して活性なサイト	123
.1 はじめに	123
.2 CuZSM-5 における室温での NO 分解	124
6.2.1 IR スペクトルによる検討	124
6.2.2 NOの分解時における CuZSM-5 中の銅イオン種の価数の変化	126
.3 CuZSM-5 中の NO 分解活性サイトとしての1価の銅イオン種	127
6.3.1 NO分解活性サイトとしての1価の銅イオン種: COをプローブ分子として用いての検討	127
6.3.2 Si/Al 比の異なる CuZSM-5 についての NO 分解活性の比較	129
6.3.3 NO分解活性の銅イオン交換率に対する依存性	130
.4 酸素処理後の再真空熱処理過程における CuZSM-5 中の銅イオン種の状態変化	134
6.4.1 酸素処理後の真空熱処理過程における銅イオン種の状態の変化:	
XANES スペクトルによる検討	135
6.4.2 酸素処理後の真空熱処理による再還元過程	136
6.4.3 酸素処理後の真空熱処理過程における銅イオン種の状態の変化:	
EXAFS による検討	137
6.4.4 酸素処理後の真空熱処理により形成される1価の銅イオン種:	
CO吸着量による検討	138
6.4.5 酸素処理後の真空熱処理により形成される1価の銅イオン種:	
COの脱離挙動による検討	140

iii

6.4.6 酸素処理後の真空熱処理により形成される1価の銅イオン種:	
IR スペクトルによる検討	141
6.4.7 酸素処理後の真空熱処理により形成される1価の銅イオン種:	
NOの分解活性による検討	142
6.5 まとめ	145
参考文献	147
第7章 吸着サイトー吸着分子間の相互作用;	
吸着熱測定および分光学的測定による結合性の検討	149
7.1 はじめに	149
7.2 アルカリ金属イオン交換 ZSM-5 ゼオライトへの CO 吸着	150
7.2.1 アルカリ金属イオン交換 ZSM-5 ゼオライトに吸着された COの IR スペクトル	151
7.2.2 アルカリ金属イオンの種類とIR吸収バンドの波数との関係	154
7.3 アルカリ金属イオン交換 ZSM-5 ゼオライトにおける CO 微分吸着熱	156
7.3.1 アルカリ金属イオン交換 ZSM-5 ゼオライトへの CO の微分吸着熱	157
7.3.2 微分吸着熱曲線の詳細な解析	158
7.4 ゼオライト中の金属イオンへの N2分子および CO 分子の吸着:	
金属イオン-吸着分子間の結合の状態と、IR 伸縮振動数および	
吸着熱の値との関連性	161
7.4.1 異なる種類の銅イオン交換ゼオライトの № 吸着特性の比較	161
7.4.2 IR スペクトルにおける吸収バンドの波数と微分吸着熱の値との関係	164
7.4.3 CuZSM-5への CO の不可逆吸着による C-O 結合の変化	166
7.4.4 銅イオン交換ゼオライトへの室温での N2吸着	169
7.4.5 アルカリ金属イオン交換 ZSM-5 ゼオライトへの CO の可逆吸着	170
7.5 まとめ	171
参考文献	173
第8章 総 括	175
謝辞	179
添老論文	181

#### 1.1 本研究の背景

#### 1.1.1 固体表面における吸着現象

我々が物質を物体として認識できるのは、それが表面をもつからである.この表面は、内 部 (バルク)とは違って、化学結合が切断された配位不飽和な状態になっている.そのため表 面は化学的にも活性であって、表面特有の現象を呈する.吸着は表面で起こる典型的な現象 である.一方、固体物質を細分化して微粒子にすると、質量や体積は変わらないが、表面積 は著しく増大する.このようなことから、固体微粒子の集合体である粉体は大きな表面積を もち、また化学的にも活性であるといえる.微粒子化すればするほど、表面の効果が大きく 効き、それが物質全体としての性質を支配することにもなる.したがって、物質の性質を理 解するためには物質の表面の性質を知ることが極めて重要である.

固体表面上における重要な現象の一つとして吸着という現象があるが、これは、固相-気 相や固相-液相のように相と相とが接する界面において、互いに接触する物質相の濃度がバ ルクのそれよりも大きくなるような現象である.(液相-液相界面では、濃度変化が逆になる 場合があり、これを負吸着ということがある.)吸着現象は有史以来、人間生活において利 用されており、現在においても、科学・技術や各種産業に深く関わる重要な現象である.

固体物性,なかんずく固体表面物性を解明するうえで,吸着現象を明らかにすることは極めて重要なことであり,また必須のことでもあると考えられる.固体表面での気体分子の吸着現象について研究することは、固体表面物性の解明に対して基礎的データを提供するだけでなく,また吸着現象を積極的に応用した新機能物質の開発にも資することになる.実際, 固体-気体系の吸着現象に関する研究は18世紀後半から今日まで綿々と続けられている. 吸着現象は物質の表面で起こる現象であるから,その研究には表面積の大きな物質,すな

# 第1章 緒 論

わち微細な粉末試料(粉体)を用いるのが有利である.大きな比表面積[単位重量(1g)あた りの表面積]を有する活性炭やシリカゲルなどは脱臭剤や乾燥剤として古くから使用されて いるが,これは,これらの物質中に存在するナノメーターサイズの空間(細孔,ポアー)にお ける吸着現象を利用したものである.天然に産するゼオライトも比表面積の大きな多孔質の 物質で,沸石として利用されていたが,20世紀半ば次々に新しいゼオライトが合成されるよ うになってから,その吸着特性や機能が注目を浴びるところとなり,今日なお,ゼオライト に関する研究は活発に行われている.

#### 1.1.2 ゼオライト

ゼオライト (zeolite) とは、ギリシア語の ζειν (boil: 沸騰) と λιθοσ (stone: 石) を語源と する天然産あるいは人工的に合成された一群の結晶性アルミノケイ酸塩に付けられた総称で ある. その特徴である規則的な骨格構造は、基本構成単位である SiO4 四面体、または Si を AI で置換した AIO4 四面体が、四面体の各頂点の酸素原子を共有して連結し、巨大な三次元骨 格を構築することによって形成されている. この三次元骨格構造には隙間を生じるが、この 空間は4 個から 12 個の酸素原子により構成されるリングが連続した、オングストロームサイ ズの三次元空間 (ポアー) となる. このようにして形成されたポアーはその形状において規則 正しく、そして連続的な空間となる. ゼオライト中に形成されたポアーの内壁は、ポアーの サイズよりも小さなサイズを有する原子、分子、あるいはイオンに対しては相互作用が可能 な表面となる. したがって、ゼオライトは、サイズの揃った規則的なポアーの存在により、 そのポアーの形状およびサイズに依存した特有の吸着特性を有することになる.

さらに、基本構成単位である TO<sub>4</sub> (T: Si, Al) 四面体同士の連結の仕方の違いによる骨格構 造およびポアーサイズの違い、Si 原子が Al 原子で置き換わった数の割合、すなわちゼオライ トの化学組成における Si/Al モル比の違い、などから鉱物として天然に存在するゼオライトの 中にも Y型、モルデナイトなどのような、骨格構造や化学組成の異なる様々な種類のゼオラ イトが存在している.天然に産出するゼオライトのうち、代表的なものについての骨格構造 を図 1-1 に示す.

ここで、ゼオライトの化学組成を表す一般式は次のように表される.

#### $M_{r/n}[(AlO_2)_r(SiO_2)_v] \cdot mH_2O$

ゼオライト骨格中のケイ素イオンは +4 価で,4 個の酸素イオンと結合しているから SiO<sub>4</sub> 四 面体は電気的に中性であるが,アルミニウムイオンは +3 価であるので AlO<sub>4</sub>四面体は-1 の 残余電荷を持っている.したがって,ゼオライト骨格全体について電気的中性を保つために は,AlO<sub>4</sub>四面体が +1 価のカチオン (多くの場合,ナトリウムイオン)を取り込むことが必



図1-1 代表的なゼオライトの骨格構造.<sup>1)</sup> a:Y型ゼオライト; b: モルデナイト.

要となってくる. また上記の一般式においては、価数 n のカチオン Mがゼオライト 骨格の 自 電荷を中和していることを表してしている. このようにゼオライトには元々数多くの種類が存在するわけであるが、人為的にその性質 を改質することによって、ゼオライトをより多くの用途に供することができる. ゼオライト に様々な特性を与える手段として, ゼオライト中の交換性陽イオンを他のカチオンで置き換 える手法、すなわちイオン交換法がよく知られている、イオン交換されたゼオライトは、交 換したカチオンの種類(アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属などの金 属イオン,アンモニウムイオンなど)の違いによって、それぞれ固有のポアーサイズ (カチオ ンのサイズによりポアー内空間容積が変化することによる),表面電場(カチオンの価数の違 いなどによりポアー内における電荷分布が変化することによる),吸着能力(前述のポアー内 空間容積の変化、ポアー内における電荷分布の変化による) などを持たせることが可能であ る.実際、このような物性は様々な分野において研究対象となっている. ゼオライトの組成および構造が、それらの特性および機能とどのように関連するのか、さ らに各種ゼオライトの特性を生かした主要な用途についてまとめて示したものが図 1-2 であ る.この図からもわかるように、ゼオライトは産業的に様々な分野において利用されており、 また近年では環境やエネルギーなどの関連分野において、人類の全地球的課題の解決にも貢 献し得る材料物質としてその価値・有用性が改めて認識されている.



b



図1-2 ゼオライトの構造・合成・物性・利用の相関図.2)

#### 1.1.3 ゼオライトの吸着剤および触媒としての有用性

図 1-2 に見られるように、ゼオライトのもつ様々な性質が応用・利用されているのである が、ゼオライトの有する規則性のあるミクロ空間のポアーにおいては、単純な固体表面上と は異なった特殊な反応場が創り出されることが知られている.また、ポアーのサイズや反応 に用いる分子のサイズおよび形状に依存した選択的吸着能により、特定の分子の、特定の反 応のみを進行させることが可能である.さらに、ゼオライト中のポアーの存在は、同じ量の 無定形触媒に較べて 100 倍にも及ぶ大きな内部表面積を与えるだけでなく、結晶性であるが 故、無定形触媒に見られるような活性のばらつきは小さく、かつ再現性を保ったまま製造お よび改良が可能である.このようなことから,ゼオライトの吸着剤としての利用に関して, またポアーを反応場として利用した触媒作用に関しての研究が古くから行われており,現在 では,様々な有機合成反応における触媒としての開発研究が盛んに行われている.

#### 1.1.4 ZSM-5ゼオライト

前述したように,元来は天然物として存在するゼオライトであるが,さらに多くの機能の 発現を期待して人工的な合成が試みられた.その結果,天然物として既に存在していたもの に加え,全く新しい骨格構造を有する合成ゼオライトが,主に有機物をテンプレートとして 用いる調製法で数多く創製されることとなった.これら合成ゼオライトの中でも,ZSM-5ゼ オライトは最もよくその名が知られており,工業的にも既に実用化されているゼオライトで ある.

ZSM-5 (Zeolite of Socony Mobil-5) ゼオライトは 1971 年に Mobil 社がその合成に成功し, これがメタノールからガソリンを合成する反応 (MTG 反応) における触媒として非常に有用 な物質であることがわかり,世界中の触媒研究者から注目を浴びることとなった.それ以来 このゼオライトについての構造解析や触媒としての研究が活発に行われるようになり,現在 でもなお盛んに行われている.

図1-3にこのZSM-5ゼオライトの骨格構造およびポアー構造の模式図を示す.図からもわかるように、ZSM-5ゼオライトの骨格構造はペンタシルユニットを基本単位として成り立っており、その骨格により形づくられるポアー構造は、真っ直ぐに走るポアーとジグザグに走るポアーとが交差した構造となっている.

ZSM-5 ゼオライトが注目される理由の一つとして、それが天然に産出されるゼオライトよ りも Si/Al 比の比較的大きい high-silica ゼオライトであることがあげられる. ゼオライトの示 す触媒活性は、その骨格の組成比から発現する酸-塩基性(ブレンステッド酸-塩基およびル イス酸-塩基)に依存する場合が多い. そして酸強度についてみると、Si/Al 比が大きくなる につれてその強度が増すことがよく知られており、<sup>4)</sup>したがってhigh-silica ゼオライトは高い 触媒活性を有することになる. また、骨格中におけるアルミニウム原子-酸素原子間の結合 数が少ないことにより、high-silica ゼオライトは耐酸性にも優れており、実用触媒として非 常に有用である. しかしながら、天然に産出されるゼオライトには Si/Al 比の低いもの (Si/Al<10) しか存在しない. したがって、高い触媒活性を有するゼオライトを得るためには、 Si/Al 比のより大きな high-silica ゼオライトを合成する必要がある.

high-silica ゼオライトの調製方法としては、Si/Al 比の小さいゼオライト中のアルミニウム 原子をシリコン原子で置き換えるかあるいはアルミニウム原子を除去する方法がある. 実際、 Si/Al 比が 2~3のY 型ゼオライトを脱アルミニウム処理することで high-silica 型のY 型ゼオ ライト [USY (ultra stable Y) ゼオライト] が調製され、用いられている. しかし、脱アルミ





図1-3 ZSM-5 ゼオライトの骨格構造およびポアー構造の模式図.<sup>3)</sup> a: 骨格構造; b: ポアー構造

ニウム処理の条件によっては、ゼオライト骨格構造自体の崩壊や骨格外アルミニウム原子の 存在などの問題を生じることがある.このほかに、ゼオライト調製時に原料中のSi/Al比でコ ントロールする方法もある.例えば、ZSM-5 ゼオライトはその調製段階においてSi/Al比を コントロールすることが可能であり、その値を10付近から無限大に近い値(アルミニウム原 子をほとんど含まないが、ZSM-5 ゼオライトの骨格構造を有するものはシリカライトとよば れる)の広い範囲にとることができる.したがって、ZSM-5 ゼオライトは様々な合成反応に 対する触媒設計が容易にでき、かつ高い活性を呈することのできるゼオライトであるといえよう.

#### 1.1.5 NOx分解触媒

近年,産業活動の活発化に伴い発生する酸化窒素 (NOx),二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>),さらにフロ ンなどのガスが大気などの環境に及ぼす影響が憂慮されており,環境に対して悪影響を与え るこれらのガスを分解処理することは,地球環境保全という立場から人類のなすべき今後の 大きな課題の一つである.したがって,これらの有害なガスの安全かつ簡便な分解処理技術 の開発が急務とされ,多くの研究者により研究対象とされている.また分解処理の方法とし ては触媒を用いた分解法がよく知られており,研究においてもそれが主流となっている.

有害ガスの NOx はガソリンなどの化石燃料を使用する燃焼機関から排出されるガス中に 主に存在し、大気汚染や酸性雨などを引き起こす原因ともなっていることから、現在、これ の除去のためにアンモニア選択還元法や三元触媒法が用いられている.一方、NOx分解処理 技術の開発とともに、有害ガスの発生を抑えた動力機関の研究・開発も盛んに行われており、 その結果、ディーゼルエンジンや希薄燃焼式ガソリンエンジンの開発およびその利用の拡大 が世界の趨勢となってきている.しかしながら、これらの動力機関においては排ガス中に存 在する高濃度の酸素、さらに排ガス中の NOx 濃度の低さから、現在用いられている方法の適 用は困難である.このようなことから、上記の条件に適応した新しい NOx 除去プロセスの開 発が望まれている.

ガスの分解処理において有効なプロセスとしては、吸着と分解のプロセスが最も有効であ る.したがって、NOx分解除去剤としてはNOxを多量に吸着し(高比表面積)、かつ単位質 量あたりの分解活性の高い(分解活性サイトが多い)物質が最適であるといえる.現在のとこ ろ、これらの条件を満たす酸化物粉体系の物質としては、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系<sup>5,6)</sup>およびペロブスカイト 系の金属酸化物、あるいはPt, Pd 担持金属酸化物がよく知られている.<sup>7)</sup>また、最近、Kaneko によって、鉄酸化物を高分散させたミクロポアーをもつ活性炭素繊維が室温で極めて多量の NOを吸着することが報告されている.<sup>8)</sup>金属イオン(主に遷移金属や貴金属などのイオン) 交換ゼオライトを用いると、接触分解反応あるいは選択還元反応によってNOx、特に NO、 を高効率で分解除去できることも報告されている.<sup>7)</sup>

#### 1.1.6 NOx 分解触媒としての銅イオン交換ゼオライト 様々な金属イオンでイオン交換されたゼオライトの中

様々な金属イオンでイオン交換されたゼオライトの中でも、化学量論から予想される値よりも過剰に銅イオンでイオン交換された ZSM-5 ゼオライト (CuZSM-5) は、それまでに報告されていた他の触媒と較べて低い温度で、かつ最も高い触媒活性を示すこと、さらに酸素の共存下においてもその活性の低下が小さいことなどから注目されている物質である.9-13) し

かし、NOx分解反応における反応活性点であると考えられる CuZSM-5 中の銅イオンの状態 および分解反応のメカニズムについては明らかにされていなかった.したがって、CuZSM-5 中の銅イオンの状態を知ることは分解反応メカニズムを解明し、さらに活性の高い触媒を設 計するうえでも大変重要なことであると考えられていた.以降、多くの研究者がこの問題に 取り組んだ結果、CuZSM-5 中の NOx分解活性サイトは、2 価の銅イオン種 (Cu<sup>2+</sup>種) が真 空熱処理により還元されて形成した 1 価の銅イオン種 (Cu<sup>+</sup>種) であるという認識に至った. そしてこのことは一般に認知されることとなった.<sup>14,23)</sup>しかしながら、Cu<sup>2+</sup>種が NOx 分解反 応に関与していると考えている研究者,<sup>24,27)</sup>あるいは Cu<sup>+</sup>種とCu<sup>2+</sup>種の両方が関与している と考える研究者もおり,<sup>12)</sup>現在に至るまでこの問題は議論され続けている.

このように NOx 分解活性サイトとしての銅イオン種の価数について意見が分かれている 原因の一つとして,真空熱処理後の CuZSM-5 試料中には, Cu<sup>2+</sup> 種が還元されて形成した Cu<sup>+</sup> 種と,還元されることなく 2 価のままの状態で存在する種が混在していて,銅イオンの価数 という点において,系として複雑な状態から得られた知見を基に議論していることがあげら れる.したがって,NOx 分解活性サイトおよび分解反応メカニズムについてより明らかにす るためには,Cu<sup>+</sup> 種および Cu<sup>2+</sup> 種それぞれについて得られた情報からそれらを別々に取り扱 い,議論する必要がある.

これまでにも多くの研究者が CuZSM-5 中の銅イオン種の酸化状態について研究を行って いる.<sup>28-34)</sup> しかし,見解の一致はみられず,様々な酸化-還元メカニズムおよび銅イオン種の モデルが提示されている.これらの見解の相違は,CuZSM-5 試料の処理条件(処理温度,雰 囲気など)が研究者によって微妙に異なることに起因すると考えられる.言い換えれば,酸 化-還元メカニズムおよび形成される銅イオン種の状態は処理条件によって非常に敏感に変 化すると考えられ,普遍的なモデルの構築が急務である.

#### 1.1.7 室温における窒素の特異吸着

窒素は様々な有機合成において必要とされる元素であるが、工業的には気体の窒素分子が 原料であるため、その結合を開裂させるために大きなエネルギーが必要となり、コスト面や 省エネルギーという面から問題とされている。そこで小さなエネルギーで窒素分子の結合を 開裂させるための手法の開発、そのための窒素固定化触媒の開発が望まれている。近年、従 来のハーバー・ボッシュ法に代わる安価なアンモニア合成法の開発が内外の多くの研究者に よって取り組まれており、著しく発展を遂げている分野でもある.<sup>35-40</sup>

上述の窒素固定化およびN<sub>2</sub>分子内のN≡N結合の開裂を目的とした物質の研究開発におい て最も期待されるのが,室温における固体表面上への気体窒素分子の吸着に関する手法であ る.窒素は大気中に最も多く含まれている気体であり,それをそのまま反応場において反応 させることができるならば,安価で簡便な窒素固定化ならびにアンモニア合成法の開発が可

#### 表1-1 各種金属酸化物および 吸着熱

而关刘	测点计*	吸着熱	文 献	
吸有剤	侧正法"	kJ mol <sup>-1</sup>		
MgO	$q_{\rm st}$	10.9	41	
$TiO_2$ (anatase)	$q_{\rm st}$	18.8	42	
ZnO	$q_{\rm st}$	19.2	43	
$TiO_2$	IR	11	44	
$SiO_2$	IR	13.4	45	
$\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IR	46	46	
Cr/SiO <sub>2</sub>	Cal.	5.0	47	

 qst:吸着等温線から求めた等量吸着熱

 IR:赤外線吸収スペクトルのバンド強度から求めた吸着熱

 Cal.:熱量計による直接測定の吸着熱

#### 能であるといえよう.

窒素分子は代表的な不活性気体分子であり、通常、室温においては固体表面と強く相互作 用 [物理吸着 (分子状のN2の吸着) および化学吸着 (N≡N結合の開裂をともなう吸着) の両 方において] することはないとされている. 清浄な金属表面以外の, 例えば金属酸化物では, TiO2や ZrO2等の比較的窒化物を生成しやすい金属の酸化物表面上には室温以下の温度で物 理吸着するという報告がわずかにあるのみである. 固体表面と気体分子との相互作用の強さ、すなわち相互作用エネルギーを表す尺度として 吸着熱がある. 吸着熱が大きいということは、強い相互作用がはたらいていることを表して いる.表1-1に各種の金属酸化物および金属担持酸化物上へ窒素を吸着させたときの吸着熱 について報告されているデータを示す. この表にあげてある系では, 吸着した窒素は室温で の真空引きにより脱離するので物理吸着であると考えられる. すなわち, 固体表面と気体分 子の間の相互作用としては弱い部類に属する. 室温より高い温度で金属酸化物や金属担持酸化物の表面に強く吸着した窒素分子およびそ の反応性について報告されている例は, Kunimori らのプラズマ励起による活性化吸着につ いての報告にみられるにすぎない.38,48) さらにアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンでイオン交換したゼオライトに 対する窒素の吸着熱について、これまでに報告されているものをまとめて表1-2に示す、こ

表1-1 各種金属酸化物および金属担持物上へ吸着した窒素の

#### 表1-2 アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオン 交換ゼオライト上へ吸着した窒素の吸着熱

-	ザオライト	吸着熱	1 立
		kJ mol <sup>-1</sup>	X HA
	NaA	18.0*	49
	CaX	26.4	50
	H-mordenite	23.4	51
	Li-mordenite	30.9	52
	Na-mordenite	27.6	53
	K-mordenite	21.7	52
	Cs-mordenite	19.6	52
	Mg-mordenite	53.6	54
	Ca-mordenite	41.4	54
	Ba-mordenite	31.4	54
	HZSM-5	16.6	55
	LiZSM-5	36.3	55
	NaZSM-5	27.9	55
	KZSM-5	23.7	55
	RbZSM-5	21.6	55
	CsZSM-5	20.8	55
	silicalite	16.2	55

\*熱量計による直接測定で得られた吸着熱. その他はすべて等量吸着熱.

れらのゼオライトと窒素分子との相互作用は、金属酸化物や金属担持酸化物と窒素分子との 相互作用よりも幾分強いことがわかる.これはゼオライトのポアーの与える場の効果ならび に交換性陽イオンの存在による静電場の効果によるものと考えられる.しかし、窒素分子の 結合を開裂させるほどの強い効果は望めるべくもない.

ところで、ゼオライト中のポアーを吸着や化学反応の反応場として利用することは非常に 有効であると考えられる.このためには、ゼオライトのポアー内にN<sub>2</sub>分子の吸着に対して活 性に作用する吸着サイトを形成することが重要である.最近、Miessnerは、ロジウムを担持 した USY ゼオライトにおいて、N<sub>2</sub>分子が1価のロジウムイオンと室温で強く相互作用する ことを報告している.<sup>56,57)</sup> また, Kuroda らは, 銅イオン交換モルデナイト (CuM) 中の銅 イオン周りの構造および電子状態を研究しており, その過程で, 真空熱処理後の CuM が室温 で $N_2$ 分子を強く吸着すること, そしてこの吸着には真空熱処理による還元で形成された Cu<sup>+</sup> 種が関与していることを見いだしている.<sup>58,59)</sup> さらに, Spoto らは CuZSM-5 が室温で $N_2$ 分 子を強く吸着するという特異な性質を有することを報告している.<sup>60)</sup>

合成ゼオライトのZSM-5 はSi/Al 比やイオン交換率を容易に調節できることから,様々な 用途に合わせたものを調製することが可能である.そのようなことから,CuZSM-5 は窒素固 定化剤として,また,窒素の関与する化学反応の反応場としての利用に対して非常に有望な 物質であると考えられる.真空熱処理によって形成されるCu+種が室温におけるN<sub>2</sub>分子の特 異吸着サイトであること,そして真空熱処理したCuZSM-5がNOx分解反応において高い活 性を示すことを考慮すれば,CuZSM-5中のCu+種がNOx分解反応において重要な役割を果 たしていることも容易に予測されることである. CuZSM-5への室温における窒素吸着現象は,窒素の固定化あるいは活性化の観点からも極 めて興味深いものであり,加えてこの窒素吸着現象とNOx分解活性との関連性も考えられる. CuZSM-5 中のCu+種のキャラクタリゼーションを行うことは,室温における窒素の特異吸 着現象の解明ならびにNOx分解反応のメカニズムの解明に対して有益な手がかりを与えて くれるものであると考えられる.

### 1.2 1価の銅イオン種のキャラクタリゼーションおよびガス吸着状態の解析

CuZSM-5の有する様々な吸着特性を解明するうえで、CuZSM-5中のCu<sup>+</sup>種の状態を明らかにすることは非常に重要なことであり、また必要不可欠なことでもあるといえる. Cu<sup>+</sup>種をキャラクタリゼーションする分光学的な手段として広く用いられているものとしては、発光スペクトル測定, XAFS (XANES) 測定、プローブ分子を用いた IR スペクトル測定などの手法があげられる.

#### 1.2.1 発光スペクトルの測定

物質は、通常エネルギーの最も低い状態、すなわち基底状態にあるが、光や電子線などに よってエネルギーを与えられると、高いエネルギーをもった状態、すなわち励起状態に励起 される.励起状態にある物質はエネルギー的に不安定であり、エネルギーを放出して再び基 底状態に戻る.このエネルギーを放出する過程には発光をともなう過程がある.発光は物質 におけるエネルギー準位間の遷移に伴って起こるが、同じ多重度の電子状態間の遷移に基づ く発光を蛍光、スピン多重度の異なる電子状態間の発光をりん光という.

ここで、酸化物担体上に担持した1価の銅イオンは33300 cm<sup>-1</sup>付近の紫外光の吸収により 励起され、その励起状態からの光放射失活過程としての発光を蛍光として25000-18200 cm-1 付近に呈することが知られている.61) この発光において、波数位置は1価の銅イオン周りの 配位状態の違いによる電子状態の違いを反映し、また、その感度は銅担持物のような希薄系 においても極めてよい. このようなことから、この手法を用いることでCu+種のキャラクタ リゼーションが可能である.61-65)

#### 1.2.2 XAFS 測定

各元素は固有のエネルギーのX線を吸収し、吸収端を示す.このようなX線吸収スペクト ルはXAFS (X-ray Absorption Fine Structure: X線吸収微細構造) とよばれ、また XAFS は そのX線吸収スペクトルのエネルギー領域により二つのスペクトル構造に分けられる.吸収 端から30eVほど高エネルギー側から1keVまでの間にみられる微細な吸収係数の増減の振 動構造は EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure: 広域X線吸収微細構造) と よばれ、この領域のスペクトルを解析することで対象とする中心原子から周辺原子への距離 と配位数などの局所構造を決定することができる.また吸収端付近の領域はXANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure: X線吸収端近傍構造) とよばれ, スペクトルの形が対象 とする原子の電子構造や配位構造の対称性を強く反映することから、価数などの電子状態を 知ることができる.

銅原子の場合は8.99keV付近に特性吸収端が存在し、XAFSによる銅イオン交換ゼオライ ト,銅担持試料中の銅イオン種のキャラクタリゼーションが数多くなされている.66-69) また, XAFS スペクトルの解析においては、高い精度で測定したスペクトルが要求される. それは EXAFSの解析で構造に関する情報が得られるのは、振動構造をフーリエ変換などの処理をし た後であること、また XANES スペクトルの解析においてはその形の微妙な違いを問題にす るためである、そのためスペクトル測定時における統計的誤差を最小にするために多くの光 子を計測する必要が生じる、したがって、強力なX線源である放射光を利用することが有効 であり、本研究においてもすべての XAFS 測定は放射光をX線源とした測定を行っている.

#### 1.2.3 プローブ分子を用いた IR スペクトル測定

赤外分光法 (IR 法) は、固体表面における吸着種の状態に関する情報を得るのに最も有用 な手段の一つである。IR 法による固体表面のキャラクタリゼーションでは、従来より主とし て赤外光を透過させる試料を用いてその吸収スペクトルを測定するという透過法によって行 われてきた. IR 吸収スペクトル測定においては、前述の発光スペクトルや XAFS の測定とは 異なり、結合種の振動状態を観測するので、銅イオン種が関与している化学結合がない限り 銅イオン種についての情報を直接得ることは困難である.しかしながら、銅イオン種上に、

これと相互作用し得る気体分子 (プローブ分子)を吸着させ、その気体分子の振動周波数の変 化を観測し、また吸着および脱離過程におけるスペクトルの変化を調べることで、銅イオン 種についての情報を得ることが可能である.

一酸化炭素 (CO) は Cu+種と強く相互作用することが知られており、この CO をプローブ 分子として用いた IR スペクトル測定の方法は、Cu+種のキャラクタリゼーションを行うのに 非常に有効な手段として古くから多くの研究者に用いられている.70-74) 例えば、銅イオン交 換Y型ゼオライト中のCu+種については、Y型ゼオライトの結晶構造解析がかなり進んでい ることもあって、そのイオン交換サイトに関する情報も含めてキャラクタリゼーションがな されている. しかし、モルデナイトや ZSM-5 等の high-silica ゼオライト中の Cu+ 種につい てはそのキャラクタリゼーションに,現在,多くの研究者が取り組んでいる.

#### 1.2.4 微分吸着熱測定

固体表面における気体の吸着現象を解明するための最も有効な手段として、固体表面上の 吸着サイトと吸着分子の間の相互作用のエネルギー, すなわち吸着熱を評価する方法がある. この吸着熱を求める方法としては、温度を変えて測定された吸着等温線から Clausius-Clapeyron 式を用いて等量吸着熱 (qst) を得る方法, 固体を液体中に浸せきしたとき発生す る浸せき熱から求める方法,熱脱離スペクトル [TPD (Temperature-Programmed Desorption) スペクトル] から得る方法, さらに熱量計を用いて吸着熱を直接測定する方法などがあ る. これらの測定法の中で、仮定や条件に左右されることなく、また微少な熱量を感度よく 直接測定できるという点において熱量計による直接測定が最も有用な方法であると考えられ る. 実際, 金属酸化物粉体表面に対する水蒸気吸着について, 化学吸着から物理吸着の広い 領域にわたる微分吸着熱の直接測定を行い、これら表面のエネルギー的な均一性・不均一性 について評価がなされている.75,76) また,吸着質として酸性あるいは塩基性のプローブ分子 を用いた吸着熱測定は、金属酸化物や金属担持物、ゼオライトなどの固体表面の酸-塩基特 性を評価する方法としても有用であり、多くの研究者がこの方法を用いている.77-81) 本研究では、COをプローブ分子として用い、吸着熱を測定することでCuZSM-5中のCu+ 種の状態について調べた.

#### 1.2.5 吸着種中の結合状態と吸着サイト-吸着種間の結合状態

固体表面と気体分子との相互作用に関する研究では、固体表面と気体分子との間の結合に 関する情報と、表面と相互作用することによって影響を受ける吸着気体分子中の結合の強さ の変化に関する情報の二つが基本的に重要である.吸着熱測定によって得られる情報は前者 であり、赤外線吸収スペクトルなどの分光学的な測定によって得られる情報は後者に属する。 ただし、吸着熱測定においては、原子間あるいはイオン間の個々の相互作用を熱的に捉える

ことは不可能であり、その取り扱いはマクロにならざるをえない.一方、分光学的な測定では、個々の結合状態を観ることができるので、ミクロな取り扱いが可能である.こうして得られるマクロな情報とミクロな情報は互いに相補的なものであり、これらの測定を併用すれば、固体表面における吸着現象をミクロからマクロにわたる広い視野に立って解明できる.

#### 1.3 本研究の目的

本論文は、本章 (第1章) で述べたような背景のもとに、銅イオン交換ゼオライトの N<sub>2</sub> お よび CO に対する吸着特性を明らかにするとともに、吸着サイトの状態を解明することを目 的としている.具体的には次の各章で示すような視点から検討を行った.

- (1) 第2章では、本研究で用いたゼオライト試料の調製法や処理の手順、さらに各種測定における測定条件および手順について述べる.
- (2) 第3章では、化学量論から予想される値以上のイオン交換率を有する CuZSM-5 中の銅イ オン種の状態について、イオン交換状態ならびにイオン交換後の真空熱処理過程におけ る銅イオン種の状態の変化について検討する. さらに、真空熱処理によって CuZSM-5 中 に形成される Cu<sup>+</sup> 種について、XANES スペクトルの解析による定量的な検討を試みる.
- (3) 第4章では、CuZSM-5ゼオライト中に形成されるCu+種の有する気体吸着特性を明らか にし、またZSM-5中のイオン交換サイトについても考慮しながら、吸着サイトである Cu+種について構造的ならびに電子的な知見を得る.
- (4)第5章では、銅イオン交換率およびSi/Al比の異なるCuZSM-5について、銅イオン交換率およびSi/Al比と試料中に形成されるCu<sup>+</sup>種の状態との関連を主にCO吸着特性により検討する.また、銅イオン交換ゼオライトの有する気体吸着特性、特に室温におけるN2吸着に関して、その発現の要因をSi/Al比という観点から検討する.
- (5) 第6章では、CuZSM-5ゼオライトの示すNOx分解触媒としての特性を明らかにするう えで重要となるCu+種のNO吸着および室温におけるNO分解活性について検討する. さらに、Cu+種の状態およびNO分解活性に及ぼす酸素処理の影響についても明らかに する.

(6) 第7章では、アルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへのCO吸着も考慮しながら、 吸着分子の吸着熱とIR吸収の振動数の値との関係から、吸着サイト-吸着分子間の結合 性について検討する.

(7) 第8章では、本研究の総括を行った.

#### 参考文献

- 1) V. T. Sun and K. Seff, Chem. Rev., 94, 857 (1994).
- 2) 冨永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社 (1987).
- 3) G. T. Kokotalio, S. L. Lawton, D. H. Olson, and W. M. Meier, Nature, 272, 437 (1978).
- 4) R. A. Beyerlein, G. B. McVicker, L. N. Yacullo, and J. J. Ziemiak, J. Phys. Chem., 92, 1967 (1988).
- 5) K. Otto and M. Shelef, J. Catal., 18, 184 (1970).
- 6) C. R. F. Lund, J. J. Schorfheide, and J. A. Dumesic, J. Catal., 57, 105 (1979).
- 7) M. Iwamoto and H. Hamada, Catal. Today, 10, 57 (1991).
- 8) K. Kaneko, Langmuir, 3, 357 (1987).
- 9) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, and S. Kagawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1272.
- 10) M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W. -X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, and S. Kagawa, J. Phys. Chem., 96, 9360 (1992).
- 11) Y. Li and W. K. Hall, J. Phys. Chem., 94, 6145 (1990).
- 12) W. Grünert, N. W. Hayes, R. W. Joyner, E. S. Shpiro, M. R. H. Siddiqui, and G. N. Baeva, J. Phys. Chem., 98, 10832 (1994).
- 13) B. Wichterlová, J. Dedecek, and A. Vondrová, J. Phys. Chem., 99, 1065 (1995).
- 14) K. Ebitani, M. Morokuma, J. -H. Kim, and A. Morikawa, J. Catal., 141, 725 (1993).
- 15) D. -J. Liu and H. J. Robota, Catal. Lett., 21, 291 (1993).
- 16) M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita, E. Giamello, C. Morterra, M. Che, H. H. Patterson, S. Webber, S. Ouellette, and M. A. Fox, J. Phys. Chem., 98, 5744 (1994).
- 17) Z. Chajar, M. Primet, H. Praliand, M. Chevrier, C. Gauthier, and F. Mathis, Appl. Catal. B, 4, 199 (1994).
- 18) C. Marquez-Alvarez, G. S. McDougall, A. Guerrero-Ruiz and, and I. Rodriguez-Ramos, Appl. Surf. Sci., 78, 477 (1994).
- 19) J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, D. Kancky, and B. Wichterlova, J. Phys. Chem., 99, 16327 (1995).
- 20) A. W. Aylor, S. C. Larsen, J. A. Reimer, and A. T. Bell, J. Catal., 157, 592 (1995)
- 21) T. Beutel, J. Sarkany, G. -D. Lei, J. Y. Yan, and W. M. H. Sachtler, J. Phys. Chem., 100, 845 (1996).
- 22) Z. Sojka, M. Che, and E. Giamello, J. Phys. Chem. B, 101, 4831 (1997).

23) J. Wang, N. Mizuno, and M. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 947 (1998). 24) M. Shelef, Catal. Lett., 15, 305 (1992). 25) M. Shelef, Chem. Rev., 95, 209 (1995) 26) T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba, and T. Yashima, J. Catal., 148, 427 (1994).

- 27) C. Marquez-Alvarez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, G. L. Haller, and
- 28) A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, D. A. Kondrat'ev, T. N. Bondarenko, A. M. Rubinstein, and Kh. M. Minachev, Zeolites, 5, 320 (1985). 29) J. Valyon and W. K. Hall, J. Phys. Chem., 97, 7054 (1993). 30) Y. Itho, S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai, J. Phys. Chem., 98, 960 (1994). 31) J. Dedecek and B. Wichterlová, J. Phys. Chem., 98, 5721 (1994). 32) S. C. Larsen, A. Aylor, A. T. Bell, and J. A. Reimer, J. Phys. Chem., 98, 11533 (1994). 33) K. C. C. Kharas, D. -J. Liu, and H. Robota, J. Catal. Today, 26, 129 (1995). 34) T. Pieplu, F. Poignant, A. Vallet, J. Saussey, J. C. Lavalley, and J. Mabilon, Stud. Surf. Sci. Catal., 96, 619 (1995).
- 35) K. Aika, H. Hori, and A. Ozaki, J. Catal., 27, 424 (1972). 36) J. Chatt, J. R. Dilworth, and R. L. Richards, Chem. Rev., 78, 589 (1978).
- 37) G. Rambeau and H. Amariglio, J. Catal., 72, 1 (1981).
- 39) M. Hidai and Y. Mizobe, Chem. Rev., 95, 1115 (1995).
- 40) Y. Nishibayashi, S. Iwai, and M. Hidai, Science, 279, 540 (1998).
- 41) S. Furuyama, H. Fujii, M. Kawamura, and T. Morimoto, J. Phys. Chem., 82, 1028 (1978).
- (1950).
- 43) C. C. Chang and R. J. Kokes, J. Phys. Chem., 77, 2640 (1973).
- 2765 (1987).
- 45) T. P. Beebe Jr. and J. T. Yates Jr., Surf. Sci., 159, 369 (1985).
- 107, 337 (1984).
- 47) L. Stradella, React. Kinet. Catal. Lett., 28, 307 (1985).

M. Fernandez-Garcia, J. Am. Chem. Soc., 119, 2905 (1997).

38) K. Kunimori, M. Osumi, S. Kameoka, and S. Ito, Catal. Lett., 16, 443 (1992).

42) G. L. Kington, R. A. Beebe, M. H. Polley, and W. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., 72, 1775

44) Y. Sakata, N. Kinoshita, K. Domen, and T. Onishi, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 83,

46) S. A. Zubkov, V. Y. Borovkov, S. G. Gagarin, and V. B. Kazansky, Chem. Phys. Lett.,

- 48) S. Kameoka, T. Kuriyama, M. Kurida, and K. Kunimori, Appl. Surf. Sci., 89, 411 (1995).
- 49) T. Masuda, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, J. Colloid Interface Sci., 77, 238 (1980).
- 50) I.-G. Bajusz, J. G. Goodwin Jr., D. Galloway, and N. Greenlay, Langmuir, 14, 1846 (1998).
- 51) S. Furuyama, M. Miyazaki, and H. Inoue, J. Phys. Chem., 88, 1741 (1984).
- 52) S. Furuyama and K. Sato, J. Phys. Chem., 86, 2498 (1982).
- 53) S. Furuyama and T. Morimoto, J. Phys. Chem., 82, 1748 (1978).
- 54) S. Furuyama and M. Nagato, J. Phys. Chem., 88, 1735 (1984).
- 55) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 1039 (1988).
- 56) H. Miessner, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 927.
- 57) H. Miessner, J. Am. Chem. Soc., 116, 11522 (1994).
- 58) Y. Kuroda, S. Konno, K. Morimoto, and Y. Yoshikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 18.
- 59) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Konno, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, and M. Nagao, J. Phys. Chem., 99, 10621 (1995).
- 60) G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, and F. Geobaldo, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91, 3285 (1995).
- 61) J. Texter, D. H. Strome, R. G. Herman, and K. Klier, J. Phys. Chem., 81, 333 (1977).
- 62) D. H. Strome and K. Klier, J. Phys. Chem., 84, 981 (1980).
- 63) J. D. Barrie, B. Dunn, G. Hollingsworth, and J. I. Zink, J. Phys. Chem., 93, 3958 (1989).
- 64) R. Berr, G. Calzaferri, and I. Kamber, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 1489.
- 65) J. Dedecek and B. Wichterlová, J. Phys. Chem. B, 101, 10233 (1997).
- 66) L.-S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, J. Am. Chem. Soc., 109, 6433 (1987).
- 67) H. Hamada, N. Matsubayashi, H. Shimada, Y. Kintaichi, T. Ito, and A. Nishijima, Catal. Lett., 5, 189 (1990).
- 68) H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya, M. Anpo, and M. Che, J. Phys. Chem., 100, 397 (1996).
- 69) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaido, G. Vlaic, and M. Bellatreccia, J. Phys. Chem. B, 101, 344 (1997).
- 70) Y.-Y. Huang, J. Am. Chem. Soc., 95, 6636 (1973).
- 71) J. Howard and J. M. Nicol, Zeolites, 8, 142 (1988)

- 72) V. Y. Borovkov and H. G. Karge, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91, 2035 (1995). 92, 4595 (1996).
- 93, 3417 (1997).

75) T. Matsuda, H. Taguchi, and M. Nagao, J. Thermal Anal., 38, 1835 (1992).

76) T. Matsuda, N. Ueno, M. Nagao, Netsusokutei, 19, 57 (1992). 77) A. Gervasini and A. Auroux, J. Phys. Chem., 94, 6371 (1990). 78) A. Gervasini and A. Auroux, J. Phys. Chem., 97, 2628 (1993).

- 81) C. Morterra, V. Bolis, and G. Magnacca, Langmuir, 10, 1812 (1994).

73) K. I. Hadjiivanov, M. M. Kantcheva, and D. J. Klissurski, J. Chem. Soc., Faraday Trans.,

74) H. Miessner, H. Landmesser, N. Jaeger, and K. Richter, J. Chem. Soc., Faraday Trans.,

79) D. J. Parrillo, R. J. Gorte, and W. E. Farneth, J. Am. Chem. Soc., 115, 12441 (1993).

80) J. Shen, R. D. Cortright, Y. Chen, and J. A. Dumesic, J. Phys. Chem., 98, 8067 (1994).

#### 2.1 はじめに

ゼオライト中に存在する交換性陽イオンのイオン交換は気相あるいは液相,または固相で も行える.このうち最もよく用いられているのは,イオン交換の対象とするカチオンを含む 水溶液を用いた液相でのイオン交換である.銅イオン交換ゼオライト試料の調製においても, 2価の銅イオンを含む水溶液中でのイオン交換が最も一般的である.そして,このようにし て調製された銅イオン交換ゼオライト試料を熱処理したものについて,銅イオン種の状態や 吸着特性,触媒特性などが調べられている. 定性的な情報を得るには,1章で示したような発光スペクトル,XAFSスペクトル,プロー ブ分子を用いたIRスペクトルなどの分光学的な測定が有効であり,また定量的な情報を得る には気体分子の吸着・脱離に関する吸着等温線や吸着熱,脱離量などの測定が有効である. 本章では,本研究で用いたゼオライト試料の調製法や熱処理手順,さらに各種の測定にお ける測定条件および手順について述べる.

#### 2.2 試料調製

#### 2.2.1 ゼオライト

出発原料としてはナトリウム型あるいはプロトン型 ZSM-5 ゼオライト (NaZSM-5, HZSM-5: 東ソーK.K.製) を用いた.
ZSM-5 ゼオライトの Si/Al 比については, 11.9, 19.8, 36.7, および 100 のものを用いたが, ここでは主に Si/Al 比が 11.9 の ZSM-5 ゼオライトをイオン交換した試料について議論する.

## 第2章

## 試料および測定法

ナトリウム型Yゼオライト (Si/Al比はいずれも2.4),プロトン型USYゼオライト (Si/Al比 は14.5)も東ソー製のものを用いた.

#### 2.2.2 銅イオン交換

銅イオン交換は、約5gのNaZSM-5を0.3MのCuCl2水溶液100cm<sup>3</sup>中に分散させ、363K で1h 撹拌することで行った.

ここで、イオン交換に用いた銅イオン水溶液中に存在する銅イオンの価数は+2である. したがって、イオン交換前の試料中の交換性陽イオンであるナトリウムイオン2個につき、1 個の銅イオンで置き換わることになる. すなわち, 化学量論的にはこの状態が交換率 100% である.これは、銅イオン交換率100%の状態においてもナトリウムイオンの半分の数の銅イ オンしか存在しないことになる.しかし実験的には、銅イオン交換ゼオライトにおいては、 化学量論から予想される値を上回る, すなわち交換率が 100%を超える試料を調製することが できることが知られている.1.2)

本研究においても、このようにイオン交換操作を繰り返すことによって過剰に銅イオン交 換された (イオン交換率が 100%を超える) 試料を得た. また銅イオン交換率が 100%以下の ものについては、0.3 Mよりも低い濃度のCuCl2水溶液を用いて調製した.以後、Si/Al比を X, 銅イオン交換率 (%) を Yとして, CuZSM-5-X-Yのように試料を略記して表すことにす 3.

銅イオン交換Yゼオライト (CuY) および銅イオン交換USYゼオライト (CuUSY) につい ても同様な方法で銅イオン交換を行った.

#### 2.2.3 アルカリ金属イオン交換

出発原料としては、Si/Al比が11.9のNaZSM-5を0.3 MのNH4NO3水溶液を用いてまず アンモニウムイオン交換を行い、ついで、これを大気中で焼成してアンモニアを脱離させる ことによってプロトン型にしたもの (HZSM-5) を用いた.

アルカリ金属イオンによるイオン交換は、約5gのHZSM-5を0.3 Mの各種のアルカリ金 属硝酸塩水溶液100 cm<sup>3</sup>中に分散させ、363 K で1h 撹拌することで行った.この操作を繰り 返すことにより交換率の高い試料を得た.これらの試料についても以後 MZSM-5-Yと略記し て表すことにする、ここで、Mはアルカリ金属元素を表し、またYはイオン交換率(%)を表 す.

#### 2.2.4 試料の前処理

本研究において標的にしている種は1価の銅イオン種で、これはCuZSM-5の窒素に対す る特異的な吸着において吸着サイトとして作用する種であると考えられるものである. ゼオ

ライトを水溶液中で銅イオン交換した状態では、銅イオンは2価の状態であることがわかっ ている. また, この状態の試料では窒素の吸着は起こらず, 真空中高温で処理した試料につ いてのみ室温での窒素の吸着が起こることも既知の事実である.この処理によって銅イオン は2価から1価に還元されることから、この1価の銅イオン種が吸着サイトとして有効に作 用していると推測される.したがって、試料の前処理としては、この段階までの処理をして おく必要がある.

気体吸着実験に関連したすべての測定において、試料は873 K. 1.3 mPaのもとで前処理 を行った.処理時間は吸着等温線および微分吸着熱測定においては4h,その他の測定につい ては2hとした.

酸素処理は、予め873 Kで真空引きした試料を673 Kで6.7 kPaの酸素にさらすことで 行った. この処理温度の 673 Kは, CuZSM-5 試料が高い NO 分解活性を示す温度領域をも とに設定したものである。<sup>3)</sup>酸素処理をした試料は、さらに 300~873 Kの間の各温度におい て真空熱処理を行った.

アルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライト試料についても同様な前処理を行った。

#### 2.3 測定

2.3.1 吸着等温線および微分吸着熱測定 本研究で用いた熱量計は Nagao らによって開発されたもので,四重壁構造をもつ断熱型熱 量計である.図2-1に示すように、熱量計本体は試料セル、断熱シールド、熱緩衝用ブロッ ク,および熱量計容器からなっている.4,5) 試料セルはガラス製の真空ラインと接続されており、in situ 条件下において試料の真空熱 処理および吸着等温線(容量法により測定)と微分吸着熱の同時測定が可能である.吸着熱測 定装置は熱検出部、断熱制御部、熱量校正部および吸着量測定部から構成されている.図2-2にそのブロックダイアグラムを示す. 前処理後の試料について、301KでN2およびCOの吸着等温線と微分吸着熱の同時測定を 行った (これを一次吸着とする). 一次吸着終了後, 301 K で 4h, 1.3 mPa のもとで真空引き し、その後再び301 K で測定を行った (これを二次吸着とする). 測定に用いた N2は液体窒素温度に保ったトラップを通して精製したものを用いた.また、

CO (純度 99.95%) はニラコ(株)製のものをそのまま用いた.

2.3.2 赤外線吸収(IR) スペクトル測定 試料約8 mgを120 kg cm<sup>-2</sup>の圧力でプレスして直径10 mmのディスクに成型したものを





図2-1 断熱型熱量計. a: 試料セル; b: 内部断熱壁; c: 外部断熱壁; d: 熱量計容器; e: 熱緩衝用ブロック; f: サーミスター; g: キャリブレーション用ヒーター; h: ガス導入および排気用ステンレスチューブ; i: 試料.

測定に供した.なお,1000 cm<sup>-1</sup>付近の吸収バンドを観測するための測定においては,透過率 の向上を図るためにNaCl結晶粉に試料を5wt%の濃度でドープしてディスクを作製した. 測定にはフーリエ変換赤外分光光度計 (Mattson FTIR Spectrophotometer 3020) を使用 した. 測定は300Kで透過法により、分解能4cm<sup>-1</sup>, 積算回数64回の条件で行った. 用いた 試料セルはKurodaらによって開発されたものであり、<sup>6</sup> in situ 条件下での試料の前処理と



スペクトル測定が可能なものである. 試料セルの赤外線透過部の窓板には KRS-5の結晶板を 用いた.

真空熱処理過程における測定では所定の温度で真空引きした試料について, また, 気体吸 着過程での測定においては様々な圧力の気体と平衡状態にある前処理後の試料について、さ らに吸着した気体の脱離過程での測定においては,吸着後に所定の温度で真空引きした試料 についてそれぞれスペクトルを測定した. 測定したスペクトルにおける吸収バンドの解析は Miyata が開発した波形解析プログラム により行った.

#### 2.3.3 発光スペクトル測定

試料は約170 mgの粉体試料を真空熱処理および真空中での測定が可能な測定用セルにセ ットした.

測定には、 蛍光分光光度計 (Hitachi Fluorescence Spectrophotometer F-2000) を使用し た. 測定は300 K で反射法により, 励起波数 33300 cm<sup>-1</sup>, 測定波数範囲 25000~17200 cm<sup>-1</sup> の条件で行った. 測定に用いた試料セルは in situ 条件下での試料の前処理と測定が可能であ

図2-2 吸着熱測定装置の構成.

3.

試料の真空熱処理過程,その後の気体吸着過程,さらに吸着した気体の脱離過程における 測定はIRスペクトル測定の場合と同様の条件下において行った.

#### 2.3.4 昇温脱離 (TPD) スペクトル測定

試料約100mgを真空熱処理および真空中での測定が可能な測定用セルにセットし、300K で2h, 1.3 mPaのもとで真空引きした後, TPD 測定を行った.

測定には、ジーエルサイエンス製の TCD 検出器 (E-12型) と真空理工製の温度制御器 (HPC-5000-3081)を備えた昇温脱離測定装置を用い、キャリヤーガスである He ガスと試料 から脱離したガスとの熱伝導度差を検出することにより脱離曲線を得た.なお,Heの流速は 60 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, 昇温速度は5 K min<sup>-1</sup>の条件で測定を行った.

#### 2.3.5 CO 脱離量の測定

逐次昇温脱離法により、試料上に不可逆吸着した CO の定量を行った.予め 873 K で前処 理した試料および酸素処理後873 Kで真空引きした試料を、さらに、300 K で13.3 kPaの COにさらしてから、その温度で2h、1.3mPaの真空度で真空引きした. このような処理を 行った後,段階的に試料の昇温を行い,脱離されるCOを定量した.

#### 2.3.6 XAFS (X線吸収微細構造) スペクトル測定

約50 mgの試料を50 kg cm<sup>-2</sup>の圧力でプレスして直径10 mmのディスクに成型し,赤外 線吸収スペクトル測定で用いたものと同じ測定用セルにセットした.参照試料としては金属 銅, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>の粉体試料および[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+水溶液を使用した. [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+ 水溶液の調製はMoenらの方法に従った.7.8)

測定には、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光実験施設(KEK-PF) のビームライン (BL-10B) を利用した. Si(311) のモノクロメーターにより 300 K で透過法 により測定した.このXAFS 測定もIR 測定と同様に、真空熱処理過程、ガス吸着過程、さら に吸着したガスの脱離過程において行った.また, EXAFS 領域の解析は Maeda のプログラ ムによった.9)

#### 参考文献

- Chem. Commun., 1989, 1631.

2) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, and S. Kagawa, Chem. Lett., 1989, 213. 3) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, and S. Kagawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1272.

4) T. Matsuda, H. Taguchi, and M. Nagao, J. Thermal Anal., 38, 1835 (1992).

- 5) T. Matsuda, N. Ueno, and M. Nagao, Netsusokutei, 19, 57 (1992).
- 6) Y. Kuroda, H. Maeda, and T. Morimoto, Rev. Sci. Instrum., 60, 3083 (1989).
- 7) G. Lamble, A. Moen, and D. G. Nicholson, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90, 2211 (1994).
- 8) A. Moen, D. G. Nicholson, and M. Rønning, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91, 3189 (1995).
- 9) H. Maeda, J. Phys. Soc. Jpn., 56, 2777 (1987).

1) Y. Kuroda, A. Kotani, A. Uemura, Y. Yoshikawa, and T. Morimoto, J. Chem. Soc.,

## CuZSM-5 中の銅イオン種の状態と その還元過程

#### 3.1 はじめに

銅イオン交換ゼオライト中の銅イオン種は,熱処理によりその酸化状態や配位構造などが 変化することが知られている.その変化の過程は,熱処理前の銅イオン種の状態(イオン交 換された時点における配位構造)および処理条件(熱処理温度,雰囲気など)に強く依存する ことが予測される.また,イオン交換された2価の銅イオン種(Cu<sup>2+</sup>種)の状態に関しては, その水和状態に関連した構造がゼオライト骨格中のアルミニウム原子の分布状態,すなわち Si/Al比によって強く影響を受けることも推測できる. 本章では,CuZSM-5中のイオン交換された銅イオン種の状態ならびに真空熱処理によるそ の価数および配位状態の変化について検討する.

### 3.2 ZSM-5ゼオライト中のイオン交換された銅イオン種の状態

ゼオライト中のカチオンを他のカチオンで置き換えるイオン交換としては、気相中あるい は液相中、さらに固相中での交換が可能である.これらのイオン交換操作の中で通常用いら れているのは、対象とするカチオンを含む水溶液を用いた液相でのイオン交換である.銅イ オン交換ゼオライトについても、気相<sup>11</sup>および固相<sup>20</sup>でのイオン交換による試料調製がなさ れているが、最もよく用いられているのは2価の銅イオンを含む水溶液中でイオン交換した ものである.この場合、化学量論から予想される値よりも過剰に銅イオン交換された試料を 得ることができる.そして、この試料中のCu<sup>2+</sup>種は、通常考えられるイオン交換種とは異な

## 第3章



図3-1 CuZSM-5 についての銅イオン交換操作の回数と銅イオン交換率の関係.

った特殊な構造をとっていることが予測される.

ここでは、まず化学量論から予想される値よりも過剰に銅イオン交換された CuZSM-5 中の銅イオン種の状態について検討する.

#### 3.2.1 銅イオン水溶液中でのイオン交換

銅イオン交換において交換率を上げるためにはイオン交換の操作を繰り返し行う必要があ るが、その交換操作の回数と銅イオン交換率の関係を CuZSM-5 について図 3-1 にを示す. 本研究における銅イオン交換操作である 0.3 M の塩化銅 (CuCl<sub>2</sub>) 水溶液を用いた液相での銅 イオン交換においては、1回の操作で銅イオン交換率が 100%を超える試料が得られることが わかる.この操作を繰り返すことによって銅イオン交換率は高くなり、交換回数が 50 回の場 合においては 200%を超える交換率の試料が得られた.

このように化学量論から予想される値以上に銅イオンでイオン交換されたゼオライトが得られることは多くの研究者によってすでに報告されている.この過剰に銅イオン交換された ゼオライト中の銅イオン種の状態についても様々なモデルが提示されている.<sup>3-5)</sup>

### 3.2.2 XANES スペクトル測定による銅イオン種の状態の検討

図 3-2 に銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 について、300 K で真空熱処理した後の試料



図 3-2 300 K で真空熱処理した銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 試料と参照試料の Cu K-edge XANES スペクトル. 1: CuZSM-5-11.9-83; 2: CuZSM-5-11.9-111; 3: CuZSM-5-11.9-146; 4: CuZSM-5-11.9-181; 5: CuZSM-5-11.9-226; 6: 金属銅; 7: Cu<sub>2</sub>O; 8: CuO; 9: Cu(OH)<sub>2</sub>.

の Cu K-edge XANES スペクトルを示す. ここには、参照試料としての金属銅, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>の各スペクトルも示してある. すべての CuZSM-5 試料について 8.978 keV に弱い ピークが観測される. 同様のピークは2価の銅イオンを含む参照試料の CuO (スペクトル8) および Cu(OH)<sub>2</sub> (スペクトル9) についても観測される. このピークは Cu<sup>2+</sup> 種の 1s-3d 遷移 に帰属されるものである.<sup>6,7)</sup> このことから、イオン交換後の試料中に存在する銅イオンは 2 価で存在していることがわかる. また、CuZSM-5 試料のスペクトルの形が、試料のイオン交 換率にはよらず、Cu(OH)<sub>2</sub>のスペクトルの形によく似ていることは、CuZSM-5 中の Cu<sup>2+</sup> 種 は 2 価の銅の水酸化物状の構造をとっていることを示唆している.





図3-3 300 K で真空熱処理した銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 試料と参照試料の EXAFS スペ クトルをフーリエ変換した Cu 周りの動径分布関数(位相シフト補正前). 1: CuZSM-5-11.9-83; 2: CuZSM-5-11.9-111; 3: CuZSM-5-11.9-146; 4: CuZSM-5-11.9-181; 5: CuZSM-5-11.9-226; 6: 金属銅 (×0.5); 7: Cu<sub>2</sub>O; 8: CuO; 9: Cu(OH)<sub>2</sub>.

#### 3.2.3 EXAFS 測定による銅イオン種の状態の検討

図 3-3 には図 3-2 に示したものと同じ CuZSM-5 試料および参照試料について, EXAFS ス ペクトルをフーリエ変換した Cu 周りの動径分布関数を示す. すべての CuZSM-5 試料につい て、約1.6 Åの距離(位相シフト補正前)にバンドが存在することがわかる. Cu2O や CuO などの銅の酸化物、また銅の水酸化物である Cu(OH)2などの参照試料についても同様の距離 にバンドが観測されるが、これは、銅イオンおよび酸素イオンのイオン半径を考慮すると、 最近接酸素原子からの後方散乱に帰属できる.

CuZSM-5-11.9-181の EXAFS スペクトルにおいて、最近接酸素原子による後方散乱をフ

ーリエ逆変換し、EXAFS 成分を分離して得られたスペクトルを最小二乗法によって EXAFS の式にフィッティングさせて求めた最適パラメーターから,最近接酸素原子の配位数を求め たところ3.8であった.

また,銅イオン交換率が100%を超えた試料については約2.7 Åの距離(位相シフト補正前) に第二配位圏のバンドが存在することもこの図からわかる.そして、このバンドは銅イオン 交換率が高くなるにつれて明瞭になる. CuZSM-5 試料中に存在する銅イオンの価数が +2 価 であること、そして参照試料のCu(OH)2についても同様の距離に最近接銅原子からの後方散 乱によるバンドが存在することを考えあわせると、CuZSM-5 試料について観測される第二配 位圏のバンドも最近接銅原子からの後方散乱によるバンドであると考えることができる.し たがって、化学量論から予想される値以上に銅イオンでイオン交換された CuZSM-5 試料に おいては水酸化物状の構造をもつ Cu<sup>2+</sup>種が形成されていると考えられる. CuZSM-5 中の水和された状態にある銅イオンの周りの配位構造については、これまでに

ESR 測定による研究が多く報告されている. Anderson らは低交換率の CuZSM-5 中の Cu<sup>2+</sup> 種には6個の水分子が八面体状に配位していることを報告しており、®また、Larsenらも同様 の結果を報告している.5) さらに、Liらは2価の銅イオン周りの配位構造は歪んだ八面体対 称で, xy 平面に4個の水分子が, そしてz 軸方向の比較的離れた位置に2個の水分子がある と報告している.9 これらの2価の銅イオン種のモデルは、すべて1個の2価の銅イオン周り について考慮したものである.したがって、上で示した EXAFS データから銅イオン種の高 次構造があらたに示されたことになる.

#### 3.2.4 IRスペクトル測定による銅イオン種の状態の検討

図 3-4 に CuZSM-5-11.9-141 および NaZSM-5 について、300 K で真空熱処理した後に測 定した IR スペクトルを示す. いずれの試料についても観測される 800 cm-1付近の吸収バンド は、ゼオライト骨格中における T(T: Si or Al)-Oの対称伸縮振動に帰属される.10 また、 CuZSM-5-11.9-141 について観測される 950 cm<sup>-1</sup>付近のブロードな吸収バンドは NaZSM-5 では見られないが、これは銅イオン種の存在によるものであることは明らかである. EXAFS データから高交換率の CuZSM-5 試料中に水酸化物状の銅イオン種の存在が示唆されること、 また2価の銅イオンを含む錯体のCu-O-H 変角振動によるものと類似の吸収バンドが存在 することなどから,11) 高交換率のCuZSM-5 試料について見られる950 cm-1付近の吸収バンド は、試料中に形成された水酸化物状の銅イオン種内における Cu-O-H 変角振動による吸収 に帰属できる.

図 3-5 に CuZSM-5-11.9-147 についての, 300 K および 373 K で真空熱処理した後に測定 した,水酸基のO-H伸縮振動領域 (4000~2500 cm<sup>-1</sup>)のIRスペクトルを示す. 300 Kで真 空引きした CuZSM-5 試料のポアー内には物理吸着した水分子が多量に存在するため、

![](_page_21_Figure_0.jpeg)

図3-4 300 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-141 および NaZSM-5 についての低波数領域 (1000~700 cm<sup>-1</sup>)のIRスペクトル. a: CuZSM-5-11.9-141; b: NaZSM-5

![](_page_21_Figure_2.jpeg)

図3-5 CuZSM-5-11.9-147 についての, 300 K および 373 K で真空熱処理した後に測定した水酸基 の O-H 伸縮振動領域 (4000~2500 cm<sup>-1</sup>) の IR スペクトル. 1: 300 K 真空熱処理; 2: 373 K.

図3-5に示した波数領域においてはこの水分子の〇-H伸縮振動に帰属できる吸収バンドが非 常に強く、ブロードになって現れているものと解釈される.弱く物理吸着した水分子は373 K での真空引きによりほとんど脱離するので、3700~3300 cm-1の波数領域にゼオライト表面 の水酸基のO-H伸縮振動による吸収バンドがはっきりと現れてくる. 3741 cm<sup>-1</sup>の吸収バン ドはシラノール基のO-H伸縮振動に帰属される.<sup>12,13)</sup>また,3614 cm<sup>-1</sup>の吸収バンドはブレ ンステッド酸点としてはたらく水酸基の O-H 伸縮振動に帰属される.13) この吸収バンドは NaZSM-5では観測されないことから、ブレンステッド酸点は銅イオン交換の過程で形成され たものであると考えられる.3440 cm<sup>-1</sup>の吸収バンドは強く物理吸着した水分子のO-H伸縮 振動に帰属されている.<sup>3)</sup>図 3-5の IRスペクトルにおいて最も特徴的な吸収バンドは3350~ 3310 cm<sup>-1</sup>の波数領域に観測される吸収バンドである.この領域の吸収バンドは2価の銅イオ ンを架橋した水酸基の〇-H伸縮振動に帰属できることを考えると,111 銅イオンは水酸基によ り架橋された、おそらくダイマー種の状態で存在していると推測される.

### 3.2.5 化学量論から予想される値以上に銅イオン交換された CuZSM-5 試料中の銅イオン種 の状態

ここで、EXAFS および IR スペクトル測定から得られたデータをもとに、CuZSM-5 中の 銅イオン種の構造について考察する.

EXAFS データからわかることは、2個の銅イオンが対の状態で近い所に位置していること と、それぞれの銅イオン周りには酸素原子が4配位していることである.また、IRスペクト ルデータからわかることは、イオン交換された銅イオンは水酸基で架橋されていることと、 比較的強く物理吸着した水分子が存在することである. これらのデータをもとに, 化学量論 から予想される値以上に銅イオン交換された CuZSM-5 中の2 価の銅イオン周りの構造を推 測すると、次のような、2個の2価の銅イオンを2個の水酸基が架橋し、さらに2個の水分子

![](_page_21_Figure_8.jpeg)

モデル1 銅イオン交換された CuZSM-5 中の Cu<sup>2+</sup>種.

がそれぞれの銅イオンに配位した形になる (モデル1).

この構造モデルはKuroda らによって、同じくhigh-silica ゼオライトであるモルデナイト を銅イオン交換した試料 (CuM) について提案された、2価の銅イオンのダイマー種の構造と 基本的に変わらない.<sup>3)</sup> CuZSM-5中でこのようなダイマー種が形成される要因としては次の ようなことが考えられる、銅イオン交換時に用いた銅イオン水溶液中において Cu<sup>2+</sup>種が加水 分解されて Cu(OH)<sup>+</sup>種が形成されやすく、また、イオン交換サイトであるアルミニウム原子 の原子間距離が high-silica ゼオライトである ZSM-5 ゼオライト中では比較的長く、ダイマー 種を形成した場合電荷の補償が容易に行えることなどから、ゼオライトポアー内において Cu<sup>2+</sup>種がダイマー化し、安定に存在すると考えられる、また、前述の ESR の測定結果から 提示されている 2 価の銅イオン周りの配位構造を考慮すれば、モデル 1 で示した種における 平面から垂直方向の離れた位置に水分子、あるいはゼオライト骨格の酸素原子が存在してい るのかもしれない.

### 3.3 真空熱処理による銅イオン種の状態変化

CuZSM-5中の銅イオン種の状態は,熱処理によりその価数や配位状態が影響を受けることが知られている.熱処理時の様々な条件,例えば,処理温度や雰囲気など,の違いが銅イオン種の状態に与える影響は非常に大きいことが予測される.ここでは,真空熱処理温度の違いによってCuZSM-5中の銅イオン種の状態がどのように変化するかについて検討する.

### 3.3.1 真空熱処理過程における XANES スペクトル

図 3-6 に CuZSM-5-11.9-181 について, 300~873 K の間の各温度で真空熱処理した後に測定した Cu K-edge XANES スペクトルを示す. 300 K で真空熱処理した試料 (スペクトル1) について 8.978 keV に弱いピークが観測される. 同様なピークは図 3-2 に示した参照試料, CuO (スペクトル 8) および Cu(OH)<sub>2</sub> (スペクトル 9), でも観測されている. このピークは Cu<sup>2+</sup>種の 1s-3d 遷移に帰属できることより,<sup>6.7)</sup> CuZSM-5 中では銅イオンは 2 価の状態で存在していることがわかる.

真空熱処理温度が高くなると、例えば573 K で熱処理した試料(スペクトル4)では、8.978 keVのピークはほとんど見えなくなり、代わって8.983 keV にピークを生じる.これは、1 価の銅イオンを含む参照試料の Cu<sub>2</sub>O でも観測されている(図3-2、スペクトル7).このエネ ルギー領域に現れるピークは1 価の銅イオン種(Cu<sup>+</sup>種)の1s-4p<sub>2</sub>遷移に帰属されることを 考慮すると、<sup>14)</sup>熱処理によって銅イオン種が2 価から1 価に還元されていることがわかる.さ らに熱処理温度を上げると、8.983 keVのピークはその強度を増し、873 K で熱処理した試

![](_page_22_Figure_7.jpeg)

8.96 8.97 8.98 8.99 9.00 9.01 Photon energy / keV

図 3-6 300~873 Kまでの各温度で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 の Cu K-edge XANES スペクトル. 1: 300 K 真空熱処理; 2: 373 K; 3: 473 K; 4: 573 K; 5: 673 K; 6: 773 K; 7: 873 K.

料では 8.993 keV にもピークを生じている (スペクトル 7). 新たに出現したこのピークは Cu<sup>+</sup> 種の 1s-4p<sub>x,y</sub>遷移に帰属できる.<sup>14)</sup> また,8.983 keV のピークは参照試料の金属銅 (0価) でも観測されており (図 3-2, スペクトル 6), 金属銅の存在の可能性も示唆している.しかし, 金属銅のスペクトルに特徴的な 8.990 keV よりも高エネルギー側のスペクトルの形が CuZSM-5 試料では明らかに異なっており, CuZSM-5 試料においては真空熱処理により金属 銅は形成されていないと考えるのが妥当であろう. これらの XANES スペクトルの変化は,300 K から 873 K までの温度領域での真空熱処理

![](_page_23_Figure_0.jpeg)

図3-7 473~873 Kの各温度で真空熱処理した後のCuZSM-5-11.9-147の発光スペクトル. 1: 473 K 真空熱処理; 2: 573 K; 3: 673 K; 4: 773 K; 5: 873 K.

過程で、Cu<sup>2+</sup>種がCu<sup>+</sup>種に還元されることを示している. さらに、Cu<sup>+</sup>種の 1s-4p 遷移に 帰属できるピークが分裂して出現することは、Cu+種周りの構造が直線あるいは平面状構造 をとっていることを示している.

#### 3.3.2 真空熱処理過程における発光スペクトル

Cu<sup>+</sup>種をキャラクタリゼーションする手段としての発光スペクトル測定の有用性について は前述したとおりである.図3-7にCuZSM-5-11.9-147について、473Kから873Kまでの 各温度での真空熱処理した後に測定した発光スペクトルを示す. 473 K で真空熱処理した試 料では発光はほとんど観測されないが、573 K以上の温度で熱処理した試料では発光が観測

される.処理温度が高くなるにつれて発光の強度は増し,873Kで熱処理した試料では、20800 と18500 cm<sup>-1</sup>を中心とする発光バンドがはっきりと観測できる (スペクトル5). これらの発 光バンドは Cu+ 種の 3d94s1-3d10 遷移による発光に帰属でき,15-17) 真空熱処理により CuZSM-5中にCu+種が形成されたことを示している.この発光バンドが出現する処理温度、 すなわち Cu<sup>+</sup> 種の形成を表す温度は、真空熱処理過程の Cu K-edge XANES スペクトル (図 3-6) における Cu+ 種の 1s-4pz 遷移に帰属されるバンド (8.983 keV) の出現する処理温度と よく一致している.

3.3.3 真空熱処理により還元されない銅イオン種 最近, JacomoらはCuZSM-5について,電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルの測定および 磁化率の測定結果から、真空熱処理により低い対称性を有し、ESR 不活性な Cu<sup>2+</sup>種が形成 され, それによって ESR スペクトル強度が低下することを報告している.18) また, Cu+種の 形成を裏付けるような証拠が得られなかったとも述べている.<sup>18)</sup> 同様な報告は Larsen らに よってもされている.5) しかし、本研究で得た結果は明らかに Cu+ 種の形成を示すもので、 彼らの報告とは異なっている.ただし、本研究結果は、真空熱処理後のCuZSM-5中にCu<sup>2+</sup>種 が存在する可能性を否定しているわけではない.ここで、873 K での真空熱処理によっても 還元されない Cu<sup>2+</sup>種についても検討してみる.

Cu K-edge XANES スペクトルからは、CuZSM-5中に存在する2価の銅イオン周りの配位 状態に関する情報を得ることができる.図 3-6 のスペクトルパターンの変化から、熱処理温 度が高くなるにつれて、8.986 keV のエネルギーのところにショルダー状のピークが現れて くることがわかる. この8.986 keVのピークは、2価の銅イオンを含む参照試料のCuOにも はっきりと認められる (図 3-2, スペクトル 8). しかし, 同じく2 価の銅イオンの参照試料で ある Cu(OH)2では観測されない.このことは、この8.986 keVのピークは2価の銅イオン周 りの配位構造に起因するものであり、平面型の配位構造をとることを示している.14) これら のことから、銅イオン交換時には水酸化物状の構造であった CuZSM-5 中の Cu<sup>2+</sup>種は、真空 熱処理により2価の銅イオン周りの酸素原子の配位構造が平面型配位構造に変化し、その後1 価に還元されると結論づけられる. さらに、873 K で真空熱処理した試料のスペクトルにお いても 8.986 keV のピークが存在していることから, 873 K で真空引きした CuZSM-5 中に は還元されなかった Cu<sup>2+</sup>種 (平面型配位構造を有する) も存在することが考えられる.

3.3.4 真空熱処理過程における EXAFS

ここで、真空熱処理過程における CuZSM-5 中の銅イオン種の状態変化について EXAFS データから検討する.

300~873 Kの間の各温度で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 について得られた EXAFS

![](_page_24_Figure_0.jpeg)

図3-8 300~873 Kの各温度で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181の EXAFS スペクトルをフーリ 工変換した Cu 周りの動径分布関数(位相シフト補正前). 1:300 K 真空熱処理; 2:373 K; 3: 473 K; 4: 573 K; 5: 673 K; 6: 773 K; 7: 873 K.

スペクトルをフーリエ変換した Cu 周りの動径分布関数を図 3-8 に示す. 最近接銅原子から の後方散乱に帰属できる 2.68 Å (位相シフト補正前)の距離にあるバンドは - これは前述 したように水酸化物状の構造を有する Cu<sup>2+</sup>種に起因するものである - 573 K での真空熱処 理により消滅する.代わって2.58 Å (位相シフト補正前)の距離に新たなバンドが出現する. 2価の銅イオンの参照試料である CuO について同様の位置にバンドが観測されることから (図 3-3、スペクトル 8)、CuZSM-5中の水酸化物状の銅イオン種が 573 K での真空熱処理に より2価の銅の酸化物 (CuO) 状の構造に変化したものと推測できる.

さらに、873Kで真空熱処理した試料では、CuO状の構造をもつ銅イオン種の存在に起因

する 2.58 Åの距離のバンドも消滅する. XANES データから明らかになった真空熱処理温度 の上昇にともなう銅イオン種の価数の変化を考慮すると、CuO状の構造をもつ Cu<sup>2+</sup>種が1 価に還元されてCuO状の構造が消滅した、と考えることができる.

873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181の EXAFS スペクトルにおいて、最近接酸素 原子による後方散乱をフーリエ逆変換し, EXAFS 成分を分離して得られたスペクトルを最小 二乗法によって EXAFS の式にフィッティングさせて求めた最適パラメーターから、最近接 酸素原子の距離は1.98 Å (位相シフト補正後), 配位数は2.5 と求まった. この最近接酸素原 子の配位数の値は、以前 Lamberti らが CuZSM-5 について報告している値,19) また、Kuroda らが CuM について報告している値 20) とも一致する. この配位数の値は, 2 個あるいは 3 個 の酸素原子が銅イオンに配位した種の存在を示唆するものである.また、873 K で真空熱処 理した CuZSM-5-11.9-181 の EXAFS スペクトルにおいて Cu<sub>2</sub>O に起因する第二配位圏のバ ンドが存在しないことは、Cu+種が酸素原子で架橋された酸化物状の構造をとらないことを 示唆している.

したがって,873Kで真空熱処理したCuZSM-5中のCu+種はZSM-5ゼオライト表面上に 分散した状態にあり、かつ、ZSM-5ゼオライト中のイオン交換サイト上に存在することが予 想できる. Grünertらによる XPS 測定の結果も CuZSM-5 中では銅イオンが分散して存在す ることを示しており、4 本研究で得られた結果と矛盾はない。

3.3.5 真空熱処理過程における IR スペクトル

真空熱処理過程における銅イオン種の構造変化を IR スペクトル測定により確かめた、図 3-9 に、CuZSM-5-11.9-141を真空熱処理したときのIRスペクトルの変化を1000~700 cm-1 の波数領域について示す. 300 K で真空熱処理した試料について 950 cm<sup>-1</sup>付近に観測される、 水酸化物状の銅イオン種のCu-O-H変角振動に帰属できる吸収バンド<sup>11)</sup>は、真空熱処理温 度の上昇とともにその強度が弱くなり、573 K での真空熱処理により完全に消滅する.この ことは、573 K での熱処理により CuZSM-5 中の水酸化物状の銅イオン種構造が崩壊するこ とを示唆しており、EXAFSデータから推測した真空熱処理による銅イオン種周りの構造の変 化とよく対応している.

さらに、水酸基のO-H伸縮振動領域のIRスペクトル変化からも同様のことが確かめられ る.図3-10にCuZSM-5-11.9-147についての,真空熱処理過程における水酸基のO-H伸縮 振動領域 (4000~2500 cm<sup>-1</sup>) の IR スペクトルを示す. 2 価の銅イオンを架橋した水酸基の O-H伸縮振動に帰属される 3350~3310 cm<sup>-1</sup>の吸収バンド<sup>11</sup>は, 573 K での真空引きにより 完全に消滅する.この事実も前に述べた低波数領域でのIRスペクトル測定の結果と同様に, 573 K での真空熱処理により CuZSM-5 中の水酸化物状の銅イオン種構造が崩壊することを 示唆するものである.

![](_page_25_Figure_0.jpeg)

(左) 図3-9 300~873 Kの各温度で真空熱処理後した CuZSM-5-11.9-141 についての低波数領域 (1000-700 cm<sup>-1</sup>)のIRスペクトル.1:300 K 真空熱処理; 2:373 K; 3:473 K; 4:573 K; 5: 673 K; 6: 773 K; 7: 873 K.

(右) 図3-10 300~873 Kの各温度で真空熱処理後した CuZSM-5-11.9-147 についての水酸基の O-H 伸縮振動領域 (4000-2500 cm<sup>-1</sup>)のIR スペクトル. 1:300 K 真空熱処理; 2: 373 K; 3: 473 K; 4: 573 K; 5: 673 K; 6: 873 K.

図 3-11 に CuZSM-5-11.9-147 および NaZSM-5 についての TPD スペクトルを示す. CuZSM-5-11.9-147 では 523~573 Kの温度領域においてガスの脱離によるピークが観測さ れるが、NaZSM-5ではそのようなピークは見られない. XAFS および IR スペクトルのデー タを考慮すると、この脱離ピークはモデル2で示した銅イオン種内の2価の銅イオンを架橋

![](_page_25_Figure_4.jpeg)

図 3-11 CuZSM-5-11.9-147 および NaZSM-5の TPD スペクトル. 1: CuZSM-5-11.9-147; 2: NaZSM-5.

している水酸基の縮合脱水によるものであると推測される.

3.3.6 CuZSM-5中の2価の銅イオン種の1価への還元過程 以上の各種測定から得られた結果をもとに、CuZSM-5中における Cu<sup>2+</sup> 種の還元メカニズ ムについて考察してみる.

まず、各種測定から得られた結果をまとめると以下のようになる.

基で架橋されたダイマー状のCu<sup>2+</sup>種が形成されている (モデル1).

(ii)2価の銅イオンが1価に還元され始める処理温度は573Kである.

- (iii) 573 K での真空熱処理により、CuZSM-5 中の水酸化物状の銅イオン種構造がCuO状の 構造に変化する.
- 873 K処理によって CuO 状の構造も完全に崩壊する.

(i)化学量論から予想される値以上に銅イオンでイオン交換された CuZSM-5 中には、水酸

(iv) CuO状の構造をもつ Cu<sup>2+</sup>種は、さらに高温での真空引きによって1価に還元され、

(v) CuZSM-5中のCu<sup>+</sup>種はZSM-5ゼオライト表面上に分散した状態にあり、かつ、イオン

![](_page_26_Figure_0.jpeg)

モデル2 CuZSM-5 中の水酸基で架橋されたポリマー状の銅イオン種の真空熱処理過程における 構造の変化と還元のメカニズム. 交換サイト上に存在すると推測できる.

これらの結果に基づいて、CuZSM-5中のCu<sup>2+</sup>種の還元メカニズムをモデル化するとモデ ル2のようになる.まず、水酸基で架橋され、酸素に対する配位数4をもつCu<sup>2+</sup>種(I)に配 位していた水分子が脱離して、水酸基で架橋されたCu<sup>2+</sup>種(II)ができる.つぎに、架橋水 酸基間で縮合脱水が起こり、酸素イオンで架橋されたCu<sup>2+</sup>種(III)ができる.さらに架橋酸 素イオンが酸素分子として脱離するが、ここで2個の銅イオン(2価)は1個ずつ電子を得て 1価に還元される.こうして形成されたCu<sup>+</sup>種はそれぞれZSM-5ゼオライト骨格中のアルミ ニウム原子の近傍に分散した状態で安定化される. このような還元メカニズムは、CuMについてKurodaらによって提案されているものと基 本的には同じである.<sup>20)</sup>

### 3.4 真空熱処理により形成された1価の銅イオン種の全銅イオン種に対する 量的割合

真空熱処理により CuZSM-5 中に Cu+ 種が形成されることは上述のように明らかである. しかし,873 K で真空熱処理した CuZSM-5 でも,Cu<sup>2+</sup> 種すべてが1価に還元されているわ けではない.したがって,CuZSM-5 中の Cu+ 種の性質を明らかにするうえで,そのような Cu<sup>2+</sup> 種を区別して取り扱う必要がある.その意味で,真空熱処理後の CuZSM-5 中に存在す る Cu+ 種の絶対量を知ることは重要である. 銅イオン交換ゼオライト中の Cu+ 種の相対量を XANES データから概算できることが最近 報告されている.<sup>21,22)</sup> ここで,CuZSM-5-11.9-181 について,全銅イオン量に対する 1 価の 銅イオン量の割合の真空熱処理による変化を,Cu K-edge XANES データから検討してみる.

### 3.4.1 真空熱処理過程における CuZSM-5 中の1価の銅イオン種の割合の変化(相対的 割合)

はじめに真空熱処理過程における CuZSM-5-11.9-181 中のCu<sup>+</sup> 種の相対量の変化について 調べた. Cu K-edge XANES スペクトルデータからの CuZSM-5 中の Cu<sup>+</sup> 種の相対量の決定 は次のようにして行った.

ここで,300 K で真空熱処理した試料中の銅イオンはすべて2 価の状態で存在しているものとする.そして873 K で真空熱処理した試料中の銅イオンはすべて1 価に還元されているものと仮定する.予めスペクトルの強度を規格化しておいた,300 K および873 K で真空熱処理した試料についてのスペクトルを,それぞれ適当な割合で加えあわせることでスペクトルの合成を行い,373~773 K の間の各温度で真空熱処理した試料のスペクトルについて,

![](_page_27_Figure_0.jpeg)

図 3-12 CuZSM-5-11.9-181 についての Cu K-edge XANES スペクトルの解析. プロットは真空熱 処理した試料について記号に対応したスペクトルを表す. 真空熱処理温度 ○: 300 K; △: 773 K; ●: 873 K; 太い実線は 300 K および 873 K で真空熱処理した試料のスペクト ルについて、それぞれ0.2、0.8の割合で加え合わせることで得られたスペクトルを示す.

Cu<sup>+</sup>種の1s-4p<sub>2</sub>遷移に起因する8.983 keVのピークの強度を基準として再現した.ここで合 成スペクトル中の,スペクトル合成のもととなった873 K で真空熱処理した試料のスペクト ル成分の割合から, 試料中のCu<sup>+</sup>種の相対量を決定した. 一例として, 773 K で真空熱処理 した試料のスペクトルについて、上記の解析を行った結果を示す.

図 3-12 に 300 K, 773 K, および 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 についての 実験から得られた Cu K-edge XANES スペクトルと、300 K および 873 K で真空熱処理した 試料のスペクトルについてそれぞれ 0.2, 0.8 の割合で合成したスペクトルを示す. 図からも わかるように、773 K で真空熱処理した試料について、実測のスペクトルと合成スペクトル は, 8.983 keVのピーク強度に関してよく一致している.よって, 873 K で真空熱処理した 試料中に存在する Cu<sup>+</sup> 種の量を 100%とした場合, 773 K で真空熱処理した試料中には 80% に相当する量のCu+種が存在することになる.

773 K以外の処理温度の CuZSM-5-11.9-181 についても同様の方法によって Cu+ 種の割合 を概算し、得られた結果を表3-1に示す.

# に対する割合

処理温度 (K)	300	373	473	573	673	773	873	
Cu <sup>+</sup> 種量の割合 (%)	0	8	20	50	65	80	100	

このようにして 300 K から 873 K の間の各温度での真空熱処理後の CuZSM-5-11.9-181 中 のCu<sup>+</sup>種の相対量は求めることができた.しかし、真空熱処理過程におけるCu K-edge XANES スペクトルの変化から示唆されたように、873 K で真空熱処理した試料中には還元 されなかった Cu<sup>2+</sup>種が残存していることが推測される. したがって, ここで求めた Cu<sup>+</sup>種 の量は絶対的な値とはいえない.

#### 3.4.2 真空熱処理過程における CuZSM-5 中の1価の銅イオン種の割合の変化(絶対量) そこで、1価の銅イオンのみを含む試料を参照試料として用い、CuZSM-5中のCu+種

の絶対量を見積もる必要がある.

図 3-13 に、1 価の銅イオンを含む Cu<sub>2</sub>O と [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+ についての Cu K-edge XANES スペクトルを示す. これらの Cu K-edge XANES スペクトルの形を比較すると、 Cu+ 種の 1s -4pz遷移に起因する 8.983 keVのバンド強度の、1s-4px,y遷移に起因する 8.993 keVのバン ド強度に対する比率が物質によって著しく異なることがわかる. Cu<sub>2</sub>O について Cu<sup>+</sup> 種の 1s -4pz遷移に起因する 8.983 keVのバンド強度は、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+におけるそれの約 60%である と報告されており、その原因はそれぞれの物質における exciton の形成確率とその寿命の違 いにあると解釈されている.23)

1s-4pz遷移に起因する 8.983 keVのバンド強度の、1s-4px,y遷移に起因する 8.993 keVの バンド強度に対する割合は、CuZSM-5-11.9-181の場合では Cu<sub>2</sub>Oの場合よりも強度が強い ことが図 3-6 より明らかである.したがって、CuZSM-5 中の Cu+ 種の量の見積もりにおいて、 Cu<sub>2</sub>O は参照試料として不適当であるといえる.

また、イオン交換サイトとなるアルミニウム原子の少ない high-silica ゼオライトである ZSM-5ゼオライトでは、イオン交換された銅イオンはCu<sub>2</sub>Oバルク中にあるよりも、より分 散した状態にあると考えることができる. このことは EXAFS スペクトルデータからも推測 されていることである (図 3-8). したがって, CuZSM-5 中の Cu+ 種の絶対量を見積もるとき

表3-1 CuZSM-5-11.9-181 についての,873 Kで真空熱処理した試料中に存在する Cu+種の量を 100%とした場合の、各温度で真空熱処理した試料中に存在する Cu+ 種量の全銅イオン種量

![](_page_28_Figure_0.jpeg)

![](_page_28_Figure_1.jpeg)

の1価の銅イオンの参照試料としては、水溶液中に1価の銅イオンが分散した状態にある、 すなわち CuZSM-5 の場合と同様に1 価の銅イオンが高分散した状態にある[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+水 溶液がより適切であると考えられる.

そこで、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 水溶液を1価の銅イオンの参照試料として用い、CuK-edge XANES スペクトルの解析によりCuZSM-5中のCu+種の絶対量の見積もりを次のようにして行った. [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+ 水溶液を1価の銅イオンのみを含む参照試料として,また,300 K で真空引き した CuZSM-5-11.9-181を2価の銅イオンのみを含む参照試料として用いた.先の図 3-12 に おいて行ったように、これらの試料のスペクトルをある比率で掛け合わせてスペクトルの合 成を行い, 8.983 keV のピークの強度をもとにして実験データを再現することで, 試料中の 全銅イオン種に対する Cu+ 種の占める割合を算出した.

図 3-14に, 300 Kおよび 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 と [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+水 溶液のCu K-edge XANESスペクトル,そしてそれらを0.3および0.7の割合で加え合わせ ることにより合成したスペクトルを示す. 図からもわかるように,873 K で真空熱処理した 試料についてのスペクトルと合成スペクトルは, 8.983 keV のピーク強度に関してよく一致 している. これは, 873 Kで真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 中には, 試料中に存在する 銅イオンのうち約70%に相当する量の銅イオンが1価の状態で存在していることになる.

こうして, 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 については, すべての銅イオン種

![](_page_28_Figure_6.jpeg)

図 3-14 CuZSM-5-11.9-181 についての Cu K-edge XANES スペクトルの解析. プロットは真空熱処 理した試料について記号に対応したスペクトルを表す. 真空熱処理温度 ○: 300 K; △: 873 K; ●: [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]\*水溶液についての Cu K-edge XANES スペクトル; 太い実線は [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>水溶液,および300 Kで真空熱処理したCuZSM-5-11.9-18のCu K-edge XANES スペクトルについて, それぞれ 0.7, 0.3 の割合で加え合わせることにより得られ たスペクトルを表す.

表3-2 CuZSM-5-11.9-181 についての,各温度で真空熱処理した試料中に存在する Cu+ 種量の 全銅イオン種量に対する割合

処理温度 (K)	300	373	473	573	673	773	873
Cu+種量の割合 (%)	0	6	14	35	46	56	70

のうち約70%が1価に還元されていると見積もることができた. 873 K以外の温度で処理した CuZSM-5-11.9-181 についても同じようにして Cu+ 種の割合

9.01

を求めた.表 3-2 は真空熱処理による Cu+ 種の割合の変化を示したものである.

上記のような解析を行うことにより、Cu K-edge XANES スペクトルデータから真空熱処 理過程における Cu<sup>+</sup> 種の絶対量とその変化を見積もることができた.また、試料中の Cu<sup>+</sup> 種 の相対量については Anpoらの発光スペクトルから得られた結果<sup>15)</sup> ともよく一致している. このような解析は初めてのことであり、スペクトルによる定量の一方法として確立されるこ とが期待される.

#### 3.5 まとめ

XAFS および IR スペクトル測定から得られたデータをもとに,化学量論から予想される値 よりも過剰に銅イオン交換された ZSM-5 ゼオライト中の銅イオン種の構造について検討し た結果,次のようなことが明らかにされた.

- (1) XAFS データから, 銅イオン交換後のZSM-5ゼオライト中に存在する銅イオンは対を形成して2価の状態で存在し, それぞれの銅イオン周りには4個の酸素原子が配位していることがわかった.
- (2) IR スペクトルデータから、銅イオンは水酸基で架橋されたダイマー状の構造をしている こと、そして比較的強く物理吸着した水分子も存在することがわかった.
- (3) 上記のデータをもとに, 化学量論から予想される値以上に銅イオン交換された CuZSM-5中の2価の銅イオン周りの構造を推測すると, 2価の銅イオン2個が水酸基2 個によって架橋され, さらにそれぞれの銅イオンに2個の水分子が配位した形をとって いることがわかった.

XAFS, IR および発光スペクトル測定から得られたデータをもとに,真空熱処理過程における CuZSM-5 中の銅イオン種の状態変化については,次のようなことがわかった.

- (1) 化学量論から予想される値以上に銅イオンでイオン交換された CuZSM-5 中の水酸基で 架橋された Cu<sup>2+</sup> 種は,真空熱処理により一旦 CuO 状の構造をとった後,1価に還元さ れ,ZSM-5 ゼオライト中のイオン交換サイト上に分散して安定に存在していることがわ かった.
- (2) CuZSM-5中のCu<sup>2+</sup>種の還元メカニズムをモデル化すると、まず、水酸基で架橋された Cu<sup>2+</sup>種から、そこに配位していた水分子が脱離し、つぎに架橋水酸基間で縮合脱水が 起こり、さらに架橋酸素イオンが酸素分子として脱離する.このとき対になっていた 2価の銅イオンはそれぞれ1個の電子を得て、1価に還元される.

(3) 形成された Cu+ 種は、2 個あるいは3 個のゼオライト骨格酸素原子が直線状あるいは 平面状に配位した構造をしていると考えることができる。
(4) 873 K での真空引きにより、CuZSM-5 中に存在するすべての銅イオン種のうち約 70% が Cu+ 種に還元されることがわかった。

#### 参考文献

- 1) G. Spoto, S. Bordiga, D. Scarano, and A. Zecchina, Catal. Lett., 13, 39 (1992).
- 2) H. G. Karge, B. Wichterlova, and H. K. Beyer, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 1345 (1992).
- Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, T. Morimoto, and M. Nagao, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 1583 (1992).
- W. Grünert, N. W. Hayes, R. W. Joyner, E. S. Shpiro, M. R. H. Siddiqui, and G. N. Baeva, J. Phys. Chem., 98, 10832 (1994).
- 5) S. C. Larsen, A. Aylor, A. T. Bell, and J. A. Reimer, J. Phys. Chem., 98, 11533 (1994).
- 6) J. E. Hahn, R. A. Scott, K. O. Hodgson, S. Doniach, S. R. Desjardins, and E. I. Solomon, *Chem. Phys. Lett.*, 88, 595 (1982).
- 7) M. Nomura, A. Kazusaka, N. Kakuta, Y. Ukisu, and K. Miyahara, *Chem. Phys. Lett.*, 122, 538 (1985).
- 8) M. W. Anderson, and L. Kevan, J. Phys. Chem., 91, 4174 (1987).
- 9) H. Li, D. Biglino, R. Erickson, and A. Lund, Chem. Phys. Lett., 266, 417 (1997).
- 10) J. Valyon and W. K. Hall, J. Phys. Chem., 97, 7054 (1993).
- 11) J. R. Ferraro and W. R. Walker, Inorg. Chem., 4, 1382 (1965).
- 12) P. A. Jacobs and R. van Ballmoos, J. Phys. Chem., 86, 3050 (1982).
- 13) F. Wakabayashi, J. N. Kondo, K. Domen, and C. Hirose, J. Phys. Chem., 99, 10573 (1995).
- 14) L.-S. Kau, D.J. Spira-Solomon, J.E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, J. Am. Chem. Soc., 109, 6433 (1987).
- 15) M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita, E. Giamello, C. Morterra, M. Che, H. H. Patterson, S. Webber, S. Ouellette, and M. A. Fox, J. Phys. Chem., 98, 5744 (1994).
- J. Dedecek, Z. Sobalík, Z. Tvaruzková, D. Kaucky, and B. Wichterlová, J. Phys. Chem., 99, 16327 (1995).
- 17) J. Dedecek and B. Wichterlová, J. Phys. Chem. B, 101, 10233 (1997).
- 18) M. L. Jacomo, G. Fierro, R. Dragone, X. Feng, J. d'Itri, and W. K. Hall, J. Phys. Chem. B, 101, 1979 (1997).
- 19) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaido, G. Vlaic, and M. Bellatreccia, *J. Phys. Chem. B*, 101, 344 (1997).
- 20) Y. Kuroda, H. Maeda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao, J. Phys. Chem. B, 101, 1312 (1997).

 M. Fernández-García, C. M. Alvarez, and G. L. Haller, J. Phys. Chem., 99, 12565 (1995).
 C. Lamberti, G. Spoto, D. Scarano, C. Pazé, M. Salvalaggio, S. Bordiga, A. Zecchina, G. T. Palomino, and F. D. Acapito, Chem. Phys. Lett., 1997, 269.
 A. Moen, D. G. Nicholson, and M. Rønning, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91, 3189 (1995).

#### 4.1 はじめに

前章において、CuZSM-5中の2価の銅イオン種が真空熱処理により還元され、1価の銅イ オン種 (Cu+種) が形成されることが明らかになった.この Cu+種は CuZSM-5 が示す吸着現 象や触媒作用において活性サイトとして作用していることが考えられる. 本章では,真空熱処理により形成された CuZSM-5 中の Cu<sup>+</sup> 種の窒素 (N<sub>2</sub>) および一酸化 炭素 (CO) に対する吸着特性を検討する. さらに、CO 吸着データから Cu+種の配位構造に ついても検討する.

#### 4.2 室温における N, 特異吸着

不活性気体である N₂が室温で強く吸着されるという特異な現象が, 過剰に銅イオン交換さ れたモルデナイト (CuM) を 873 K で真空熱処理した試料において既に見出されている.1.2) そして、その吸着サイトとして有効なのは、873 K での真空熱処理による還元で形成された Cu<sup>+</sup>種であることも明らかにされている. この室温における N2特異吸着の吸着サイトとしての Cu+ 種の形成においては, モルデナイ トがイオン交換サイトとなるアルミニウム原子の少ない high-silica ゼオライトであることが 重要なファクターであると考えられる. したがって, モルデナイトと同じような high-silica ゼオライトである ZSM-5 ゼオライトを銅イオン交換したものでも、同様に N2 吸着特性を示 すことが予測されるのはごく自然なことである.実際,1価の銅イオンでイオン交換した

## 第4章

CuZSM-5中の1価の銅イオン種の 気体吸着特性 ZSM-5が室温でN2を強く吸着することがSpotoらによって確認されている.3)

ここでは、真空熱処理後のCuZSM-5への室温におけるN2吸着について、その吸着状態な らびに吸着サイトについて検討する.

#### 4.2.1 N2吸着過程のIRスペクトル

CuZSM-5-11.9-147について、873 Kでの熱処理の後と、熱処理後300 Kで種々の圧力の N2に曝した状態で測定した IR スペクトルを図 4-1 に示す. また,図 4-2 には、銅イオン交 換する前のナトリウム型 ZSM-5 (NaZSM-5) についての IR スペクトルを示してある. CuZSM-5-11.9-147では、N2と吸着平衡にある状態で 2295 cm<sup>-1</sup>に鋭い吸収バンドが観測さ れる. そして, この吸収バンドは300 K での真空引きにより完全に消滅する. したがって, この吸収バンドは、CuZSM-5-11.9-147に300Kで可逆吸着したN2分子に帰属できる.これ らのスペクトルの特徴は、N2の平衡圧が変化しても吸収バンドの波数には変化が見られない こと,また吸収バンドの形の対称性のよいことである.一方, NaZSM-5 については, 13.3 kPa のN₂が存在する条件下でも2333 cm<sup>-1</sup>に弱い吸収バンドが現れるだけであり、またこの吸収 バンドも300 K での真空引きにより消滅する.

N2分子は本来双極子モーメントをもっていないので赤外不活性であり, IR スペクトルには 吸収バンドは現れない.しかし、ラマン活性で、ラマンスペクトルではN2分子のN=N伸縮 振動による吸収バンドが2331 cm-1に現れる.4 このようなことを考慮すると、CuZSM-5 につ いて観測された 2295 cm<sup>-1</sup> の吸収バンドは、次のように解釈される. すなわち、N2分子が CuZSM-5中の銅イオン種との特異的な相互作用によって分極され、その結果双極子モーメン トが生じて赤外活性になり、N≡N伸縮振動による吸収を生じたものであると考えられる. NaZSM-5 では、N2分子との相互作用は非常に弱いものであり、ナトリウムイオンの引き起 こす静電場と N2分子の四重極子の間の静電的な相互作用 (イオン-四重極子間相互作用) で あると考えられる.

図 4-3 に、CuZSM-5-11.9-147 についての IR スペクトル (図 4-1) における 2295 cm<sup>-1</sup>の吸 収バンドの半値幅 (cm<sup>-1</sup>) を N<sub>2</sub>の平衡圧に対してプロットしたものを示す. 2295 cm<sup>-1</sup>の吸収 バンドの半値幅は、N2の平衡圧が変化してもほとんど変わらないことがわかる.N2平衡圧が 変化しても吸収バンドの波数が変化しなかったこと、また吸収バンドの形の対称性が非常に よいことなどを考えあわせると、CuZSM-5中の吸着種 (N2) は1種類のみであり、その相互 作用の強さについても均一であると考えることができる.

図4-4は、図4-3で示した吸収バンドの半値幅の代わりに面積強度をとって、同じくN2の 平衡圧との関係をみたものである.吸収バンドの強度,すなわちバンド面積がN2の吸着量に 対応すると考えれば、N2の平衡圧に対する吸収バンドの面積強度のプロットは吸着等温線を 表すことになる. この関係は図 4-4 からもわかるように、N2の平衡圧が非常に小さいところ

![](_page_32_Figure_7.jpeg)

- 10: 4.16 kPa; 11: 6.64 kPa; 12: 10.0 kPa; 13: 14.7 kPa.

で面積強度は著しく増大し、その後は平衡圧が上昇しても面積強度はほとんど変化しない, すなわち、ラングミュアー型の吸着等温線を与えている.このことは、CuZSM-5中の吸着サ イトとN2分子の間の相互作用が非常に強く、またその相互作用の強さについても均一である ことを表している.

(左)図4-1 CuZSM-5-11.9-147についての873 K での熱処理後, さらにその後300 K で種々の圧 力の N<sub>2</sub>が存在する状態での IR スペクトル. 1:873 K 真空熱処理; 2: N<sub>2</sub>平衡圧 5 Pa: 3: 43 Pa; 4: 105 Pa; 5: 182 Pa; 6: 282 Pa; 7: 547 Pa; 8: 1.06 kPa; 9: 2.06 kPa;

(右)図4-2 NaZSM-5についての873 K での熱処理後、さらにその後300 K で13.3 kPaのN<sub>2</sub>が 存在する状態での IR スペクトル. 1:873 K 真空熱処理: 2: N2平衡圧 13.3 kPa.

![](_page_33_Figure_0.jpeg)

図4-3 873 Kで熱処理した CuZSM-5-11.9-147への300 Kでの N2吸着について、IR スペクトルに おける 2295 cm<sup>-1</sup>の吸収バンドの半値幅と N2平衡圧との関係.

![](_page_33_Figure_2.jpeg)

図4-4 873 K で熱処理した CuZSM-5-11.9-147 への 300 K での N2吸着について, IR スペクトルに おける 2295 cm-1の吸収バンドの面積強度と N2平衡圧との関係.

CuZSM-5-11.9-147 について観測された 2295 cm<sup>-1</sup>の鋭い吸収バンドは, 試料の調製法や熱 処理条件などは若干異なるものの、Spoto ら<sup>3)</sup> が報告している CuZSM-5中の Cu<sup>+</sup> 種に吸着 した N<sub>2</sub>分子の N≡N 伸縮振動による吸収バンドと本質的に同じであると考えられる.また, CuM-N<sub>2</sub>系においても同様の吸収バンド (2299 cm<sup>-1</sup>) が Kuroda らによって観測されてい る.1.2) さらに、JangらはCuZSM-5上へのNO吸着において同様の波数に吸収バンドが現れ ることを確認し、それが吸着された N2によるものであることを報告している.5) 試料の調製 条件, 試料の種類などに違いがあるにもかかわらず, 吸着した N2の吸収バンドが同様の波数 に出現していることは、これらの報告にある試料とN2との間の相互作用および吸着サイトは すべて同一のものであることが示唆される.

#### 4.2.2 N2の吸着等温線および微分吸着熱

図4-5に、873 Kで熱処理したCuZSM-5-11.9-147、CuZSM-5-11.9-36、およびNaZSM-5についての N2の吸着等温線と微分吸着熱曲線を示す. CuZSM-5-11.9-147 では, 平衡圧が ほぼゼロのところで吸着量の著しい増加がみられ、BDDTの分類における I型,6 すなわちラ ングミュアー型に近い吸着等温線になっていることがわかる.固体表面と吸着分子の間で強 い相互作用がはたらく場合には、通常、このタイプの吸着等温線が得られるといわれている. CuZSM-5-11.9-147へのN2分子の吸着においても、そのような強い相互作用がはたらいてい るとみることができる.一方, NaZSM-5 については、測定した圧力領域では吸着量の顕著な 増加はみられず、平衡圧の増大とともに吸着量は直線的に増加する. すなわち、ヘンリー型 の吸着等温線を与えている.この場合, NaZSM-5とN₂分子との相互作用はあまり強くない. CuZSM-5-11.9-36 についての吸着等温線は、CuZSM-5-11.9-147 についての吸着等温線と NaZSM-5 についての吸着等温線の中間的な形状を示している.また,吸着等温線上で吸着初 期における立ち上がりがみられることから、この試料においてもN2分子との強い相互作用が はたらいていることがわかる.

微分吸着熱曲線については、NaZSM-5ではN2吸着量が増加しても微分吸着熱の値にはほ とんど変化がみられず、約35 kJ mol<sup>-1</sup>の一定値を示している. CuZSM-5-11.9-147 について は,吸着初期において約70kJmol<sup>-1</sup>の値を示した後,吸着量の増加とともに微分吸着熱の値 は単調に低下し,吸着量が5.0 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup>に達したところで,NaZSM-5の場合とほぼ同 じ吸着熱を示す. CuZSM-5-11.9-36 では,吸着初期においては CuZSM-5-11.9-147 の場合と 同様に約70kJmol<sup>-1</sup>の吸着熱を与えているが,吸着量の増加とともに急激にその値は低下し、 吸着量 3.0 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup>付近からはほぼ一定した値,約 35 kJ mol<sup>-1</sup>,になる. NaZSM-5 について全吸着量領域で得られた約35 kJ mol<sup>1</sup>という値は、Yamazakiらが報告している等 量吸着熱の値 (27.9 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>7)</sup> よりも若干大きいが近い値であり、また Kuroda らがナトリ ウム型モルデナイト (NaM) について吸着熱の直接測定から得ている値 (約35kJ mol-1)8) と

![](_page_34_Figure_0.jpeg)

図 4-5 CuZSM-5-11.9-147, CuZSM-5-11.9-36, および NaZSM-5 についての N2の吸着等温線 (a) と微分吸着熱曲線 (b). ●: CuZSM-5-11.9-147; ■: CuZSM-5-11.9-36; ▲: NaZSM-5. 試料 の真空熱処理温度: 873 K; 吸着温度: 301 K.

は等しい.よって、NaZSM-5で観測された約35kJmol<sup>-1</sup>という値はN<sub>2</sub>とナトリウムイオン との間の相互作用によるものであるといえる.

CuZSM-5-11.9-147とCuZSM-5-11.9-36の両試料でみられた吸着初期の微分吸着熱70kJ mol<sup>-1</sup>という値は、他の系でこれまでに報告されている室温あるいは室温以下の温度における N2吸着熱の値(表1-1および表1-2参照)と比較しても、かなり大きい値であることがわかる. KurodaらはCuMへのN2吸着において約60kJmol<sup>-1</sup>の初期吸着熱を得ており、<sup>8)</sup>同じように 銅イオンで交換したZSM-5ゼオライトについて本研究で得られた値70 kJ mol<sup>1</sup>と比較的近

い.吸着初期という領域は、固体表面の状態、言い換えれば吸着サイトの状態が直接反映さ れる領域である. CuZSM-5 あるいは CuM について、この初期吸着熱が大きいということは、 吸着サイトと考えられる銅イオン種と N2分子との間で強い相互作用が起こっていることを 表している. ここでIRスペクトルのデータを思いおこせば、CuZSM-5に強く吸着された N2 分子について、N≡N伸縮振動による吸収バンドが現れることから、N2分子はそのN≡N 結 合を開裂することなく分子状で吸着されていることが確認されている. これらのことから, 室温で、N2分子は分子の形を保ったままでCuZSM-5中のイオン交換された銅イオン種と強 く相互作用していると結論づけられる。

CuZSM-5についてのN2の微分吸着熱曲線はさらに興味深い事実を示している.それは微 分吸着熱曲線において,吸着量の増加とともに吸着熱がほぼ直線的に低下していることであ る. 固体表面上にエネルギー的に均一な吸着サイトが存在する場合, 通常, 微分吸着熱は吸 着量によらず一定の値を示し,吸着熱曲線にプラトーを生じる.これに対して,固体表面上 の吸着サイトがエネルギー的に不均一であれば、吸着量の増加とともに微分吸着熱は緩やか に低下する.したがって、微分吸着熱のデータだけによれば、CuZSM-5 表面上に存在する N₂の吸着サイトはエネルギー的に不均一であることになる. しかしながら, このことは前述 のIR スペクトルデータから明らかになった事実,すなわち,IR 吸収バンドの波数とバンド の半値幅が N2 平衡圧が変わっても変化しなかったこと、言い換えれば、N2 に対する吸着サ イトはその相互作用の強さにおいて均一であるという推測とは矛盾する. これらのデータを 矛盾なく解釈するためには、CuZSM-5上に吸着したN2分子間における反発の相互作用を考 慮に入れた検討が必要となる.

まず,吸着等温線の形がラングミュアー型であることから,ラングミュアーの吸着等温式 が適用できる.これに吸着質分子間の反発力を考慮すると,吸着量 NA(吸着分子数で表した) は次式で表される.

> $N_{\rm A} = (N_{\rm S}K'P)/(1+K'P)$  $K' = K \exp(-u \theta / RT)$  $q_{\text{diff}} = q_{\text{initial}} - u \theta$

ここで、Nsは全吸着サイトの数、Pは平衡圧、Rは気体定数、Tは吸着温度、KおよびK'は

(1)(2)(3)

定数で、K=exp(q<sub>initial</sub>/RT)である.また、uは吸着分子間の反発のポテンシャルエネルギー  $(N_{\rm A} = N_{\rm S} \, \text{のとき}), \theta$ は表面被覆率  $(\theta = N_{\rm A}/N_{\rm S}), q_{\rm diff}$  および  $q_{\rm initial}$ はそれぞれ微分吸着熱, 初期吸着熱である. これらの式で表された条件が満たされれば、 $q_{\text{diff}}$ は $N_{\text{A}}$ =Ns( $\theta$ =1)まで 直線的に減少することになる. このように吸着分子間の反発のポテンシャルエネルギーを考 慮すれば、上記の微分吸着熱曲線に対する説明がつく.また、これらの式が成り立つ条件と

しては吸着した N2分子間の距離が近いこと、すなわち吸着サイトが接近している必要がある. したがって、銅イオン種が吸着サイトであると考えるならば、CuZSM-5中において銅イオン 種は接近して存在しなければならない.

#### 4.2.3 CuZSM-5 試料中のN<sub>2</sub>特異吸着サイト

つぎに、N2吸着に対する吸着サイトとして作用している CuZSM-5 中の銅イオン種の状態 について検討する.図4-6にCuZSM-5-11.9-147についての発光スペクトルを示す.ここに は、試料を873Kで真空熱処理した後、その後300Kで種々の圧力のN2と吸着平衡の状態に おいたとき、さらにその後300 Kで真空引きしたものについて得られたスペクトルを示して ある. 873 K で真空熱処理した試料では (スペクトル 1), Cu+種の 3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>-3d<sup>10</sup> 遷移による 発光が観測されることは既に示したが、N2を導入することでこれらの発光の強度は徐々に減 少し (スペクトル 2-10), № の平衡圧が 1.18 kPa に達すると発光は完全に消光することがわ かる (スペクトル 11). また,低波数側 (18500 cm<sup>-1</sup>)の発光はさらに低波数側 (18200 cm<sup>-1</sup>) にシフトすることもわかる.そしてN2を導入することで消光した発光は、300Kで真空引き して吸着平衡状態にある N2 ガスを除去することによって再び N2 導入前の元の波数に現れる (スペクトル 14). これらの事実は、873 Kでの真空熱処理により形成された CuZSM-5中の Cu<sup>+</sup> 種とN<sub>2</sub>の間に相互作用が存在すること、すなわちCu<sup>+</sup> 種が室温におけるN<sub>2</sub>吸着サイト であることを示している.低波数側へのシフトの原因については明らかではないが、N2と相 互作用することによってCu<sup>+</sup>種の電子状態に変化を来したのではないかと考えられる.

#### 4.3 CO不可逆吸着サイトとしての1価の銅イオン種

Cu+種と強く相互作用することが知られている CO 分子をプローブ分子として用いた分光 学的測定は、Cu<sup>+</sup>種のキャラクタリゼーションにおいて非常に有用な手段であることは既に 述べた.9-14) ここでは、この方法を用いて、CuZSM-5中のCu+種の量について(定量的)、そ して CO との相互作用の強さの違いに基づいた Cu+ 種の状態の違いについて (定性的)検討 する.

#### 4.3.1 COの吸着等温線および微分吸着熱

873 Kで真空熱処理した CuZSM-5-11.9-147 および NaZSM-5 について, 301 K における 一次と二次の CO の吸着等温線および微分吸着熱曲線をそれぞれ図 4-7, 4-8 に示す. CuZSM-5-11.9-147についての吸着等温線の形はBDDTの分類におけるI型,のすなわちラン グミュアー型であり、吸着初期における CuZSM-5-11.9-147 と CO 分子との間の強い相互作

![](_page_35_Figure_7.jpeg)

トル.

用の存在を示している.一方, NaZSM-5 についての吸着等温線の形はヘンリー型で, この試 料と CO 分子との間には強い相互作用が起こっていないことを示している. このように CuZSM-5とNaZSM-5とでは吸着等温線のタイプが大きく異なることから、CuZSM-5中の Cu<sup>+</sup>種とCO分子とが強く相互作用をしていることは明らかである. CuZSM-5-11.9-147 についての CO 吸着等温線にラングミュアー式を適用して CO の単分 子層吸着量を求めることができる. その値は一次および二次の吸着等温線についてそれぞれ

図 4-6 CuZSM-5-11.9-147の種々の条件下における発光スペクトル. 1:873 K 真空熱処理後の スペクトル;2-7: N₂の圧力を順次大きくして平衡状態においたときのスペクトルで、平衡 圧はほぼ 0 Pa; これ以降の N<sub>2</sub>平衡圧は, 8:13.3 Pa; 9:26.6 Pa; 10:93.1 Pa; 11:1.18 kPa; 12: 3.95 kPa; 13: 13.1 kPa; 14: スペクトル 13 測定後, 300 K で真空引きしたときのスペク

![](_page_36_Figure_0.jpeg)

図 4-7 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-147 についての CO の吸着等温線 (a) および微分吸 着熱曲線 (b). ●: 一次吸着; ○: 二次吸着.

27.3, 14.8 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup>であった. ここで, 301 Kでの真空引きによっても脱離しないよ うなタイプの吸着を不可逆吸着、脱離する吸着を可逆吸着とするならば、一次吸着では不可 逆吸着量と可逆吸着量の両方が、また二次吸着では可逆吸着量のみが含まれることになる. したがって、CO 不可逆吸着量は、一次の吸着等温線から求めた単分子層吸着量から二次の それを差し引いた値, 27.3-14.8=12.5 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup>となる.

一方,銅イオン交換量からCuZSM-5-11.9-147中の全銅イオン量を求めることができ、こ れを基にして CO の吸着量を銅イオン1 個当たりの吸着分子数に直すと,その値 (CO/Cutotal) は不可逆吸着および可逆吸着についてそれぞれ 0.68, 0.80 と求まった. ここで, 873 K で真

![](_page_36_Figure_4.jpeg)

曲線 (b). ●: 一次吸着; ○: 二次吸着.

空熱処理した CuZSM-5 中における全銅イオン量に対する Cu+種の割合が約 70%と求められ たことを考慮すると (表 3-2), Cu<sup>+</sup> 種と CO 分子とは, 不可逆吸着においては 1:0.97, 可逆 吸着においては1:1.14の比率で相互作用していることが明らかになった.このことは、Cu+ 種1個に対して1個のCO分子が不可逆吸着すること、またCOガスの存在下においては、1 個の CO 分子が不可逆吸着している Cu+種にもう1個の CO 分子が可逆吸着し、 [O<sub>(L)n</sub>Cu(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>種 (O<sub>(L)</sub>: 格子酸素原子) が形成されることを示唆している. この結果は Lambertiら<sup>15)</sup>の示しているIRスペクトルデータとよい一致を示す.ただし、本研究におけ る吸着等温線の測定温度(301 K)では、[O(L)n Cu(CO)2]+種としてみられるように CO分子と

図 4-8 873 K で真空熱処理した NaZSM-5 についての CO の吸着等温線 (a) および微分吸着熱

して2分子で、それ以上にCO分子が吸着した polycarbonyl 種の存在は考えにくく、彼らの 提唱するような  $[O_{(L)_n}Cu(CO)_3]^+$ 種の存在 (測定温度:77 K) は確認できなかったことになる.

Cu<sup>+</sup> 種上へのCO吸着についても,不可逆吸着と可逆吸着における相互作用の強さの違い, および相互作用の強さの異なる不可逆吸着サイトの種類についての知見を得るには,微分吸 着熱の測定が非常に有効である. CO分子をプローブ分子として用いた吸着熱測定による固 体表面のエネルギー的評価は数多くなされており,ゼオライトについても報告がある.<sup>16,17)</sup> 例 えば, Borgard らはCuY-CO系における吸着現象を熱測定により調べ,Cu<sup>+</sup> 種とCO分子と の間で強い相互作用が起こっていることを報告している.<sup>16)</sup>

図 4-7b からも明らかなように、CuZSM-5-11.9-147 について、一次吸着の初期において 120 kJ mol<sup>1</sup>前後のほぼ一定した吸着熱を示す領域が存在する.ついで吸着量の増加にともない 微分吸着熱は 100 kJ mol<sup>1</sup>の値まで低下し、再び一定の値を与える領域が存在する.さらに 吸着量が増加すると、吸着熱は 45 kJ mol<sup>1</sup>付近まで急激に低下し、可逆吸着に相当する領域 で一定となる.二次吸着における微分吸着熱は、一次吸着の可逆吸着領域(吸着量にして 12.0 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>1</sup>以上の領域)におけるそれとほぼ一致していることがわかる.さらに、この 可逆吸着領域における変化を詳しく見ると、二つの領域、それぞれ 55 および 45 kJ mol<sup>1</sup>の 吸着熱、が存在するようである.一方、NaZSM-5 についての微分吸着熱は、一次吸着、二次 吸着とも、吸着量には依存しないで約 35 kJ mol<sup>1</sup>の一定値を与えている (図 4-8).

これらの吸着等温線および微分吸着熱曲線の結果からも、CuZSM-5中の銅イオン種とCO 分子との間で相互作用が起こっていることは明らかである.また一次吸着における微分吸着 熱の値が、二次吸着におけるそれを上回る領域に対応する吸着量 [12.0 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup>] が、 吸着等温線から求めた CO の不可逆吸着量 [12.5 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup>] とよく一致することは、 Cu<sup>+</sup>種と CO 分子の間の強い相互作用(不可逆吸着)の存在を支持するものである.さらに、 微分吸着熱の値の違いは Cu<sup>+</sup>種と CO 分子間の相互作用の強さの違いを表すものであること から、不可逆吸着領域における微分吸着熱の値がそれぞれ 120 kJ mol<sup>-1</sup> (一定値), 100 kJ mol<sup>-1</sup> (一定値), 100~60 kJ mol<sup>-1</sup> の三つの領域を示していることは、CuZSM-5 中に CO との相互 作用の強さの異なる不可逆吸着サイトとしての Cu<sup>+</sup>種が少なくとも3種類存在することを示 唆している.そして、これらの異なる微分吸着熱の値を示す不可逆吸着領域の区切りは、吸 着量にしてそれぞれ 4.5、6.0、1.5 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup>に相当する.

#### 4.3.2 COの脱離挙動

図 4-9 に, 873 K で真空熱処理後,予め 300 K で CO を吸着させ,さらに 300 K で真空引 きした CuZSM-5-11.9-147 についての CO の昇温脱離曲線を示す. この図にはガウス曲線を 用いた波形解析の結果も示してある.昇温過程における CO の脱離量はトータル約 12 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup>と求まり,吸着等温線から求めた不可逆吸着量の値 [12.5 cm<sup>3</sup> (S.T.P.) g<sup>-1</sup> とよ

![](_page_37_Figure_6.jpeg)

図 4-9 873 K で真空熱処理後,予め 300 K で CO を吸着させ,さらに 300 K で真空引きした CuZSM-5-11.9-147 についての昇温脱離曲線およびその波形解析曲線.

い一致をみせている.また、この CO の脱離曲線をガウス曲線を用いて波形解析した結果、 390、500、そして 620 K にそれぞれピークをもつ三つの曲線に分けることができた.このこ とは、脱離の活性化エネルギーの異なる CO の不可逆吸着種が少なくとも 3 種類存在するこ とを表しており、これはまた CuZSM-5 中には CO との相互作用の強さの異なる吸着サイト が少なくとも 3 種類存在することの証にもなっている.そして、それらの量の相対的な比率 は、脱離温度の高いもの、すなわち脱離の活性化エネルギーの大きいものから順に 2:3:1になることがわかった.

この比率は、COの微分吸着熱データから明らかになった、CO不可逆吸着における異なる 微分吸着熱の値を示す三つの領域 – 微分吸着熱の値がそれぞれ120 kJ mol<sup>-1</sup> (一定値)、100 kJ mol<sup>-1</sup>(一定値)、100~60 kJ mol<sup>-1</sup> の領域 – それぞれに対応する吸着量の比率とよく一致 していることがわかる. したがって、昇温過程における CO の脱離挙動に関するデータから も、CuZSM-5 中に CO 不可逆吸着サイトとしての Cu<sup>+</sup> 種が少なくとも3 種類存在することが 明らかである.

![](_page_38_Figure_0.jpeg)

図 4-10 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-147 についての, CO の吸着および脱離過程に おける発光スペクトルの変化. 1:873 K 真空熱処理後; 2-7: CO 導入量はスペクトルに対 応した番号が大きくなるに従い増加しているがCO平衡圧はほぼゼロのとき (不可逆吸着領 域); 8: CO 平衡圧 13.0 Pa; 9: 40.0 Pa; 10: 106 Pa; 11: 840 Pa; 12: 3.46 kPa; 13: 13.0 kPa; 14: CO 13.0 kPa 導入後, 300 K で真空引き; その後, 15: 373 K; 16: 473 K; 17: 573 K; 18:873 K で真空引き.

#### 4.3.3 COの吸着・脱離過程における発光スペクトル

図 4-10 に、873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-147 についての、CO の吸着および脱 離過程における発光スペクトルの変化を示す. 873 K での真空熱処理後において観測される Cu<sup>+</sup> 種の 3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>-3d<sup>10</sup> 遷移による発光は、CO を導入することでその強度が低下し、不可逆吸 着の終了とともに発光は完全に消光することがわかる (スペクトル7). これは1価の銅イオ ン種上にCO分子が不可逆吸着することによりCu+種の電子状態が変化し、発光を示さなく

なったと考えることができる. またこのことは、CO 導入後に300 K で再排気しても発光が ほとんど観測されない事実からも支持される. このように,発光スペクトル測定の結果からも,CO分子がCu+種と強く相互作用(不可 逆吸着)していることが明確に示される.また、CO吸着後、再び真空熱処理を行うことによ って発光が再び観測されたが、これはCu+種上に不可逆吸着していた CO 分子が脱離するた めであると考えられる.そして、この場合、発光の再出現の真空熱処理温度が、昇温過程に おける CO 脱離のピーク温度 (図 4-9) とよく対応していることがわかった.

4.3.4 COの吸着・脱離過程における XANES スペクトル つぎに、XAFS 測定によって得られた結果をもとに、COの吸着および脱離の過程について 考察する.

図 4-11 に、CuZSM-5-11.9-181 についての、873 K での真空熱処理後、さらに 300 K で 13.3 kPaのCOを導入した後、そしてその後、300~573 Kの各温度で真空熱処理した後の試 料のCu K-edge XANES スペクトルを示す. 873 K で真空熱処理した試料についてのスペク トルにおいて, 8.983 と 8.993 keV に直線状あるいは平面状の配位子場をもつ Cu+ 種に特有 な 1s-4p 遷移に帰属できるピークが現れることは既に述べた. この試料に対して 13.3 kPaの COを導入すると、8.983 keVのピークはその強度が低下し、さらに低エネルギー側 (8.981 keV) に新たなピークが出現する. このことは、Cu+種に CO 分子が吸着することで、1 価の 銅イオン周りの配位構造および電子状態が変化することを示している. Kau らは銅錯体にお ける Cu K-edge XANES スペクトルのパターンと、種々の価数の銅イオン周りの配位構造の 関係について研究を行っている.18) 彼らのデータによれば、1価の銅イオン周りの配位子が 平面配位であれば1s-4p遷移によるバンドは二つのバンドに分裂し、四面体配位であればそ のような分裂は起こらないことになる.

ここで、図 4-11 に示した CO 吸着による Cu K-edge XANES スペクトルの変化について詳 しく検討するため、CO吸着後の試料についてのスペクトルからCO吸着前の873 Kで真空 熱処理した試料についてのスペクトルの差をとってみた (図 4-12). CO 吸着により 8.983 keVのバンドの強度が CO 吸着前よりも低下し、また、それにともない 8.981 keV に出現す るバンドは、8.983 keV のバンドが低エネルギー側にシフトしたものであると考えられる. ここで、CO吸着後もCu+種の1s-4p遷移に起因するバンドが分裂したままであると考えら れることから (8.981 keVのバンドは、シフトしているとはいえ Cu+ 種の 1s-4pz遷移に起因 するバンドであることになる), 1価の銅イオン周りの配位構造は CO 吸着後も平面的な配位 構造をとっていることが示唆される.しかし, 8.983 keV のバンド強度の減少の度合いに対 して、8.981 keV に出現するバンドの強度が弱いことを考慮すると、CO分子が配位すること で四面体型の配位構造をとる Cu+種の存在は否定できず、よって CO 分子が配位した状態

![](_page_39_Figure_0.jpeg)

![](_page_39_Figure_1.jpeg)

における1価の銅イオン周りの構造には、平面型構造と四面体型構造の2種類が存在する可 能性が残される.

CO を導入した後再び真空熱処理を行うと、真空引きの温度が高くなるにつれてスペクト ルの形は873 Kでの真空熱処理後のスペクトルのパターンに戻っていき、573 Kでの真空熱 処理後には完全にCO導入前のスペクトルの形に戻ることがわかる (図 4-11). したがって、 Cu<sup>+</sup>種に不可逆吸着した CO 分子が再真空熱処理により脱離し、573 K での真空熱処理後に は1価の銅イオン周りの配位構造が CO 導入前の平面型配位構造に戻ると考えることができ

![](_page_39_Figure_4.jpeg)

図 4-12 CuZSM-5-11.9-181 の Cu K-edge XANES スペクトルと差スペクトル. ●: 873 K 真空熱処理; ○: CO 13.3 kPa 導入後; 実線: 差スペクトル (●-○).

#### る.

ここで、不可逆吸着した CO 分子の脱離にともなう Cu K-edge XANES スペクトルの変化 から、全銅イオン量に対する Cu<sup>+</sup> 種量の割合を求めたときと同じ方法、すなわちスペクトル 合成により実測スペクトルを再現する方法を用いて、不可逆吸着した CO 分子のうちの、各 温度における真空引きにより脱離しなかった CO 分子の割合を求めることを試みた. CO 吸着 後 300 K で真空引きした試料についてのスペクトルを、不可逆吸着した CO 分子がすべて存 在している状態のものとして、さらに CO 吸着後 573 K で真空引きした試料についてのスペ クトルを CO 分子が完全に脱離した状態のものとして、先の図 3-12 で行ったような方法で解 析した. すなわち、これらのスペクトルについてそれぞれある比率で加え合わせてスペクト ルの合成を行い、8.983 keV のピークの強度をもとに 373 K および 473 K で真空引きした試 料についての実験データを再現することで、脱離せずに試料表面に残存している不可逆吸着 した CO 分子の割合を算出した.

図 4-13 に、CO吸着後、373 K および 473 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 につい ての Cu K-edge XANES スペクトルを示す.同じ図に、CO吸着後 300 K で真空熱処理した

![](_page_40_Figure_0.jpeg)

図 4-13 Cu K-edge XANES スペクトルの解析例. (a) ○: CO 吸着後 373 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 についての,実験から得られたスペクトル;実線: CO 吸着後 300 K, および 573 K で真空熱処理した試料のスペクトルについてそれぞれ 0.70, 0.30 の割合で合 成したスペクトル. (b) ○: CO 吸着後 473 K で真空熱処理した試料についての,実験から得 られたスペクトル;実線: CO 吸着後 300 K および 573 K で真空熱処理した試料のスペクト ルについてそれぞれ 0.28, 0.72 の割合で合成したスペクトル.

試料,および CO 吸着後 573 K で真空引きした試料のスペクトルについてそれぞれ 0.70:0.30, および 0.28:0.72 の割合で合成したスペクトルを示す.図に示すとおり,合成して得られた スペクトルは,8.983 keV の強度について共によく一致していることがわかる.よって,CO 吸着後 373 K および 473 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 について,CO 吸着後 300 K で真空引きした試料の場合を 100%としたとき,不可逆吸着した CO 分子の残存量はそれぞれ 70 および 28% と見積もることができた.

#### 4.3.5 COの吸着・脱離過程における EXAFS スペクトル

図 4-14 に, CuZSM-5-11.9-181 について,873 K での真空熱処理後,13.3 kPa の CO を導入後,その後 300~573 K の間の各温度での真空引き後の各試料の EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得られた Cu 周りの動径分布関数を示す.既に述べたように,873 K で真空熱処理した試料の動径分布関数において,最近接酸素原子からの後方散乱が 1.98 Å (位相シフト補正後)の距離に観測される (配位数:2.5).13.3 kPa の CO を導入したものにおいては,動

![](_page_40_Figure_5.jpeg)

 図 4-14 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 について、CO の吸着・脱離過程における EXAFS スペクトルをフーリエ変換した Cu 周りの動径分布関数のパターンの変化(位相シ フト補正前). 1:873 K 真空熱処理後; 2: CO 吸着(平衡圧 13.3 kPa); CO 吸着後, 3: 300 K; 4: 373 K; 5: 473 K; 6: 573 K で真空引き.

径分布関数の解析の結果, 1.89, 2.05, 2.91Å (位相シフト補正後)の距離に三つのバンドが 存在することがわかった. この試料中に存在する Cu<sup>+</sup> 種と CO 分子とが強く相互作用するこ と,そして気体 CO 分子の C-O 間の結合距離 (1.13Å) を考慮すると,これらの三つのバン ドはそれぞれ (Cu) - C(CO), (Cu) - O(lattice), (Cu) - O(CO) からの後方散乱によるバンド に帰属できる. なお,動径分布関数の解析においては,炭素原子についての参照試料として [KCu(CN)<sub>2</sub>] のパラメーターを用いた.<sup>19)</sup> 解析により得られた 1.89 Åという Cu-C 間の距離は,1価の銅イオン周りに四面体配位構

![](_page_41_Figure_0.jpeg)

図4-15 実験から得られたスペクトルと解析により得られたスペクトルとの比較.実線:実験スペク トル: 点線: 解析スペクトル.

造をもつ物質である Cu(CO)Clの結晶における Cu-C(CO) 間の距離の 1.856 Åとよく一致 していることから、28)1価の銅イオンとCO分子の炭素原子との間の結合距離として妥当であ ると考えることができる. さらに、 試料に CO を吸着させた後、 真空引きする過程において は、(Cu)-C(CO) および (Cu)-O(CO) からの後方散乱に帰属されるバンドの強度はいずれ も低下し、573 Kで真空熱処理を行うとスペクトルのパターンは873 K処理のそれとほぼ一 致する. このようなCu周りの動径分布関数のパターンの変化は、XANESスペクトルのパ ターンの変化とよく対応している.

CO ガスの存在下における動径分布関数において、1st shellのバンドについて (Cu)-O(lattice), (Cu)-C(CO) の2-shell の条件でフィッティングを行い, 最適パラメーターを求 めた.フィッティングの結果を図4-15に示すが、実験から得たスペクトルと解析により得た スペクトルがよくフィットしていることがわかる.因みに,酸素原子 (lattice) の配位数を先 に示した CO 導入前の試料における値である 2.5 とした場合、炭素原子の配位数は 1.4 と求 まった.

ここで、EXAFSスペクトルの解析により得られたこれらの銅原子周りの格子酸素原子およ びCO分子の炭素原子の配位数, さらに原子間距離について検討してみる.

まず、炭素原子の配位数である1.4という値についてであるが、XAFS測定を行った条件 (13.3 kPaのCOが存在する状態)のもとでは、吸着されたCO分子は可逆吸着種として、ま た不可逆吸着種として両方の状態で存在している.そして、先に述べた CO の吸着等温線か

ら得られた CO の全吸着量 (可逆吸着量と不可逆吸着量をあわせた吸着量) に関しての CO/Cutotal (ここでのCuの数は1価と2価のものを合わせた数とした)の値である1.48とよ く一致することがわかる.

また、CO 導入前に 1.98 Åであった銅原子と最近接酸素原子との間の原子間距離が、CO 導入後では 2.05 Å に変化したことについては次のように考えることができる. CO 分子と Cu<sup>+</sup>種が強く相互作用する場合において、もともと直線状あるいは平面状の構造をとってい た1価の銅イオン周りの配位構造が,吸着した CO 分子も含めて安定な構造をとろうとする ため、1価の銅イオンはCO分子に引きずられるかたちで格子酸素原子から離れた位置に移動

![](_page_41_Figure_10.jpeg)

モデル3 CO吸着による1価の銅イオン周りの配位構造の変化の模式図.

する.よって、銅イオンと最近接酸素原子との間の距離が長くなると考えられる.これらの1 価の銅イオン周りの配位構造の変化をモデル化するとモデル3で示される. このようなモデ ルは、CO導入後に再び真空熱処理を行ってCOを脱離させることによって最近接酸素原子に よる後方散乱が CO 吸着前の元の位置に戻ること、および XANES スペクトルの変化からも 支持される.

以上のように、CO 導入による EXAFS スペクトルの変化,そして CO 導入後の (Cu)-O(lattice), (Cu)-C(CO)の結合距離および配位数の値は、COの吸着状態を考慮することで 合理的に説明できる.また、本研究により、ゼオライト中のCu+種上に吸着したCO分子に 関しての銅イオン周りの構造が初めて明らかにされたといえる.

#### 4.3.6 COの吸着過程におけるIRスペクトルの変化

つぎに、CO吸着による IR スペクトルの変化について詳細に検討する.図 4-16 は, CuZSM-5-11.9-147にCOを吸着させたときのIRスペクトルの変化を示したものである.少 量のCOを導入後(平衡圧としてはほぼゼロ), すなわち不可逆吸着の起こる吸着の初期段階 において、まず2159 cm<sup>-1</sup>に吸収バンドが出現する (スペクトル1). そして, CO 導入量を増 すと、このバンドの吸収強度は強くなるとともに、そのピーク波数は2155 cm-1へと若干低波 数側にシフトする (スペクトル 2~6). この吸収バンドをガウス曲線を用いて波形解析した 結果、2159および2151 cm<sup>-1</sup>の二つの吸収バンドが重なって存在していることがわかった. また、後から出現する2151 cm<sup>-1</sup>の吸収バンドはCO導入量の増加とともに強度が強くなるこ ともわかった. さらに CO 導入量を増し、 試料が CO ガスと吸着平衡の状態にある場合、 す なわち可逆吸着領域に至ると、2151 cm<sup>-1</sup>の吸収バンド強度は著しく強くなり、それとともに 新たに 2175 cm-1に吸収バンドが出現する (スペクトル 7). また, 2159 cm-1の吸収バンドは ほとんど見えなくなる.

最近, Spoto らは [(O<sub>L</sub>)<sub>n</sub>Cu(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>種における dicarbonyl種の対称および非対称 C≡O 伸 縮振動に帰属される吸収バンドがそれぞれ 2175, 2151 cm<sup>-1</sup>に現れることを報告している.<sup>21)</sup> また、IwamotoとHoshinoも各種ゼオライト中の [Cu(CO)2]+種における dicarbonyl 種の対 称および非対称 C=O 伸縮振動の波数について同様の帰属をしている.<sup>22)</sup> これらの例を参照 すると、本実験で観測された 2175 および 2151 cm<sup>-1</sup>の吸収バンドも、それぞれ Cu<sup>+</sup>種上の dicarbonyl 種の C≡O の対称および非対称伸縮振動に帰属できる. このような帰属が妥当で あることは、XAFS および CO 吸着データから得た結果、すなわち、CO ガス存在下において Cu<sup>+</sup> 種1個にCOが2分子吸着している(不可逆吸着に対応するものが1分子,可逆吸着に対 応するものが1分子)という定量的な結果からも支持される.

図 4-17 に、NaZSM-5 に COを吸着させたときの IR スペクトルの変化を示す. CO 導入に よって2175および2112 cm<sup>-1</sup>に吸収バンドが出現し、導入量の増加とともに、いずれの吸収

![](_page_42_Figure_6.jpeg)

図 4-16 CuZSM-5-11.9-147 に CO を吸着させたときの IR スペクトルの変化. 1:873 K 真空熱処理 後; 2-6: 導入した CO の圧力はスペクトル番号が大きくなるに従い高いが, CO 平衡圧と してはほぼゼロ (不可逆吸着領域); 7: CO平衡圧 13.0 Pa; 8: 80.0 Pa; 9: 800 Pa; 10: 3.51 kPa.

バンドもその強度は強くなる.また、COを吸着させた後300Kで真空引きすると完全に消 失することから、これらのバンドは明らかに CO の可逆吸着種に起因するものである.これ ら二つの吸収バンドは CuZSM-5 試料においても同じ波数に観測されるが、本研究で用いて いる CuZSM-5 試料の銅イオン交換率が100%を超えていることを考慮すると、CuZSM-5 で 観測される吸収バンドは NaZSM-5 で観測される吸収バンドとは異なっていると考えられる. すなわち,前者では銅イオン種に吸着した CO 分子に帰属されるが、後者ではゼオライト中 のナトリウムイオンと弱く相互作用している CO分子に帰属される.23,24)