

図 4-17 NaZSM-5 への CO の吸着・脱離過程における IR スペクトルの変化. 1:873 K 真空熱処理 後; CO 吸着の平衡圧, 2:142 Pa; 3:689 Pa; 4:1.32 kPa; 5:3.99 kPa; 6:5 の後, 300 K で真空引き.

4.3.7 COの脱離過程における IR スペクトルの変化

ここでは、CuZSM-5に不可逆吸着した CO 吸着種に起因する IR 吸収バンドについて考察する.

873 Kで真空熱処理した CuZSM-5-11.9-147 に CO を吸着させ、ついで真空引きの温度を 変えて CO を脱離させていったときの各段階における IR スペクトル、およびそれらのスペク トルをガウス曲線を用いて波形解析した結果を図 4-18 に示す. 300 K で真空引きした試料の スペクトルについて (スペクトル 1)、2155 cm⁻¹付近の不可逆吸着した CO 分子の C≡O 伸縮



図 4-18 CuZSM-5-11.9-147 に吸着した COの脱離過程における IR スペクトルの変化および波形解 析によるスペクトル. 3.51 kPaの COを導入後,各温度で真空引き,1:300 K;2:373 K; 3:473 K;4:573 K;5:673 K. 波形解析によるスペクトルは点線で示す.

振動に帰属できる幅広い吸収バンドをガウス曲線を用いて波形解析した結果,2159,2151, 2135,および2112 cm⁻¹の吸収バンドにそれぞれ分離されることがわかった.多くの研究者 による銅イオン交換ゼオライトについてのCO吸着種のIR吸収バンドの帰属を参照する と,⁹⁻¹⁴⁾2159,2151,および2135 cm⁻¹の各吸収バンドはいずれもCu⁺種上に不可逆吸着した CO分子のC=O伸縮振動吸収バンドに帰属できる.SárkanyとSachtlerは,⁹⁾CuZSM-5-CO 系において2112 cm⁻¹に観測される吸収バンドは金属銅上に吸着したCO分子によるものであ ると考えている.しかし,この帰属については未だ真偽が定かでなく,本論文でもこの吸収



図 4-19 Cu(OH)₂/SiO₂についての CO の吸着・脱離過程における IR スペクトル. 1:873 K 真空熱 処理後; 2: CO 吸着 (平衡圧 11.4 kPa); 3: CO 吸着後, 300 K で真空引き.

バンドについてはこれ以上議論はしないことにする.

つぎに, CO の脱離過程における 2159, 2151, および 2135 cm⁻¹ の各吸収バンドの変化に ついて詳しくみてみる. 2155 cm⁻¹を頂点とした吸収バンドは,真空引き温度の上昇とともに 低波数側から細くなっていくことがわかる. これらのスペクトルを波形解析した結果,まず 373 K での真空引きにより 2135 cm⁻¹の吸収バンドが,ついで 573 K での真空引きにより 2151 cm⁻¹の吸収バンドがそれぞれほぼ消滅し,続いて 673 K での真空引きにより 2159 cm⁻¹ の吸収バンドも完全に消滅することがわかった.

2135 cm⁻¹の吸収バンドに関しては、シリカに Cu(OH)₂を含浸させて調製した試料について、873 K で真空引きしてから CO を吸着させた後に測定した IR スペクトルにおいて同様の 波数に吸収バンドが出現することが確かめられた (図 4-19). ZSM-5 ゼオライトが high-silica ゼオライトであること、そしてシリカ上に銅を担持させた試料への CO 吸着において 2127

 cm^{-1} に不可逆吸着した CO 分子による吸収バンドが観測されていることも考慮すれば,¹³⁾ 2135 cm⁻¹の吸収バンドは、ZSM-5 中の silica-like な性質をもつ表面上に存在する Cu⁺ 種に不可逆吸着した CO 分子の C=O 伸縮振動に帰属できる.

2159 および 2151 cm⁻¹の吸収バンドに関しては, Kuroda らは CuM-CO系において同様の 波数に吸収バンドを観測しており,それぞれ異なるイオン交換サイト上の Cu⁺ 種に不可逆吸 着した CO 分子の C≡O 伸縮振動に帰属している.²⁵⁾本研究の CuZSM-5-CO 系で観測され た 2159 および 2151 cm⁻¹の吸収バンドについても,同様にそれぞれ異なるイオン交換サイト 上に存在する Cu⁺ 種に不可逆吸着した CO 分子に帰属できる. この帰属の詳細については後 で述べる.

また,各吸収バンドの消滅する温度の違いは、それぞれの吸収バンドを与える不可逆吸着 した CO 分子の、Cu⁺ 種との相互作用の強さの違いとみなすことができる.したがって、 CuZSM-5中には CO との相互作用の強さの異なる Cu⁺ 種が少なくとも3種類 -そのうちの 2種類は、それぞれ異なるイオン交換サイト上に存在する Cu⁺ 種、残りの1種類は silica-like な性質をもつ表面上に存在する Cu⁺ 種 - 存在することが示唆される.これらの CO 不可逆吸 着種の IR 吸収バンドの帰属は、CO 微分吸着熱測定 (図 4-7)、および昇温過程における CO の脱離挙動 (図 4-9) の解析結果ともよく対応している.

4.3.8 COの脱離過程の解析

ここでは、COを吸着させた後、種々の温度で真空引きする過程での、CO不可逆吸着種に よるIR 吸収バンドの強度の変化から、真空引き温度による残存 CO 吸着量の変化を調べた. 各スペクトルの CO 不可逆吸着種に基づく吸収バンドの面積を求め、これを 300 K で真空引 きした試料についてのスペクトルの吸収バンドの面積を用いて規格化した.さらに、この規 格化したものを CO 不可逆吸着量に換算した.こうして得られた残存 CO 不可逆吸着量を真 空引き温度に対してプロットしたものを図4-20 に示す.この図には、CO 吸着後の真空引き の過程における XANES スペクトルの解析によって得られた値(図4-13)および CO 吸着後 の逐次昇温脱離測定から得られた値(図4-9)もプロットしてある.いずれの測定から得られ たデータも、その変化傾向はよく似ていることがわかる.このことは、これらの測定データ に基づく CO 不可逆吸着量の見積もりの妥当性を証明するものである.

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

本項では、先に述べた XAFS データにおける CO 吸着時の銅イオン周りの配位数と配位状態に関する議論を基にして、1 価の銅イオン周りの骨格酸素原子の配位状態の違いによって、 Cu⁺ 種に不可逆的に吸着された CO 分子の C≡O 伸縮振動による吸収バンドが 2159 および 2151 cm⁻¹に現れることについて考察する。



図4-20 各種の測定による残存 CO 不可逆吸着量と真空引き温度との関係. 〇: IR スペクトルによる 定量: ●: XANES スペクトルによる定量; ◆: 逐次昇温脱離測定による定量.

EXAFS データの解析より、1価の銅イオン周りの酸素原子の配位数は2または3と見積も られることは3章において既に示してある.そこで、O(L)2Cu+種と O(L)3Cu+種にそれぞれ1 個の CO 分子が不可逆吸着する場合,配位した酸素原子の個数による1価の銅イオンの正電 荷の打ち消され方が異なることによって、不可逆吸着した CO 分子の C≡O 伸縮振動の周波 数が異なると考えた. すなわち, CO分子からの電荷移動の程度によりC=O伸縮振動の周波 数が気体のCO分子のそれよりシフトすると考えた場合,1価の銅イオンの正電荷の打ち消し の度合いが少ない O_{(L)2}Cu⁺ 種上に不可逆吸着した CO 分子の C≡O 伸縮振動が 2159 cm⁻¹, OfusCu+種の場合が2151 cm·1であると帰属できる.

最近, Brand らは [(H₂O)₂CuCO]⁺ 種と [(H₂O)₃CuCO]⁺ 種について, C≡O 伸縮振動の波 数を密度汎関数法により計算し, それぞれ 2140, 2116 cm-1なる値を得ている.26) 本実験で 得られた値と、彼らの単純化したモデルに基づく計算によるものとは、絶対値の不一致は仕 方ないと考えられるが、骨格酸素原子の配位数 (Brandらの単純化したモデルにおける H2O 分子の数) に対する IR スペクトルにおける C≡O 伸縮振動の周波数の値 (それぞれの波数に ついて平行移動させなければならないが)に関しては両者において比較的よい一致がみられ 3.

上述したような考察に基づいて、CuZSM-5 中の Cu⁺種上への CO の不可逆吸着に関して 次のような二つのタイプの吸着サイトが考えられる (モデル4).



このモデルに従えば、吸着サイトのタイプによって、Cu+種と CO 分子との相互作用エネ ルギー, すなわち吸着熱が異なることは容易に想像できる. タイプⅠの方がタイプⅡよりも 大きな吸着熱を与える吸着サイトであると考えることは困難ではない。 つい最近, Lambertiら¹⁵⁾や Teraishiら²⁷⁾によって, ZSM-5 ゼオライト中のイオン交換 サイトのモデルが提案されている. また, Alvarado-Swaisgood らは半経験的量子化学計算法 を用いて、ZSM-5ゼオライト中にはアルミニウム原子が安定に置換されうる位置が3箇所あ ることを見積もっている.28) さらに、OhgushiとKataokaらの報告によれば、NaZSM-5ゼ オライト中には2種類のイオン交換サイトが存在するといわれている.29) NaZSM-5 ゼオラ イト中に状態の異なる2種類のナトリウムイオンが存在することは、本論文中で示した NaZSM-5に CO を吸着させた場合の IR スペクトルからも推測できる (図 4-17). NaZSM-5 中のナトリウムイオンと相互作用する CO分子のC=O 伸縮振動に帰属される 2175 cm⁻¹の吸 収バンドを詳細に観察すると、低波数側に裾を引いた、対称性の悪い形のバンドであること がわかる. このことは2種類の CO 可逆吸着種の存在を示しており, これについては後で詳 しく議論する.



モデル4 CO吸着種のモデル

このように、本研究で得られた結果も含めて、ZSM-5 ゼオライト中にはタイプの異なる2 種類の Cu⁺種,換言すれば2種類のイオン交換サイトが存在することは、多くの研究者の一 致した見解であるといえる.

4.4 まとめ

吸着等温線および微分吸着熱測定,さらにIR,発光スペクトルなどの分光学的測定の結果から,CuZSM-5への室温における N_2 特異吸着について以下に示すような結論を導くことができた.

- (1) 873 Kで真空熱処理した CuZSM-5 と N₂分子との間の室温における相互作用 –吸着初期 における微分吸着熱の値で 70 kJ mol⁻¹を与える – は、これまでに報告されている窒素 吸着に関するデータと比較しても、室温における固体表面と N₂分子との間の相互作用と してはかなり強いものである.
- (2) N₂分子に対する CuZSM-5 中の吸着サイトは,真空熱処理による還元で形成された Cu⁺ 種であることが確認できた.

また, CO 分子をプローブ分子として用いた吸着等温線, 微分吸着熱, さらに XAFS, IR および発光スペクトルなどの測定結果から, 873 K で真空熱処理した CuZSM-5 中に存在す る Cu⁺ 種と CO 分子との相互作用ならびに Cu⁺ 種の状態について以下のようなことがわかっ た.

- (1) CuZSM-5中のCu⁺ 種1個に対し,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、さらに、もう1個のCO分子が可逆吸着してO_{(L)n}Cu(CO)₂⁺種(O_(L):格子酸素原子)が形成されることが明らかにされた.
- (2) CuZSM-5中には、COとの相互作用の強さの異なるCu+種が少なくとも3種類存在する ことがわかった.このうちの2種類はそれぞれ異なるイオン交換サイト上に存在する Cu+種(それぞれ120および100kJmol⁻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C≡O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 ZSM-5ゼオライト中のsilica-likeな性質をもつ表面上に存在するCu+種(100~60 kJmol⁻¹の微分吸着熱と、2135 cm⁻¹にC≡O伸縮振動による吸収バンドを与える)である と考えることができる.

(3)前章においてその存在が示唆された、ゼオライト骨格酸素原子の配位数がそれぞれ異なる Cu⁺ 種、すなわち O_{(L)2}Cu⁺ 種と O_{(L)3}Cu⁺ 種,の存在を考慮すると、O_{(L)2}Cu⁺ 種上に不可逆吸着した CO分子の C≡O 伸縮振動による吸収が 2159 cm⁻¹ に現れ、O_{(L)3}Cu⁺ 種の場合にはこれが 2151 cm⁻¹に現れることがわかった.

参考文献

- 1) Y. Kuroda, S. Konno, K. Morimoto, and Y. Yoshikawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 18.
- 2) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Konno, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, and M. Nagao, J. Phys. Chem., 99, 10621 (1995).
- 3) G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, and F. Geobaldo, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91, 3285 (1995).
- 4) W. F. Murphy, W. Holzer, and H. J. Bernstein, Appl. Spectrosc., 23, 211 (1969).
- 5) H. -J. Jang, W. K. Hall, and J. L. d'Itri, J. Phys. Chem., 100, 9416 (1996).
- 6) S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- 7) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 1039 (1988).
- 8) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao, J. Phys. Chem. B, 101, 6497 (1997).
- 9) J. Sárkány and W. M. H. Sachtler, Zeolites, 14, 7 (1994).
- 10) Y.-Y. Huang, J. Am. Chem. Soc., 95, 6636 (1973).
- 11) J. Howard and J. M. Nicol, Zeolites, 8, 142 (1988).
- 12) V. Y. Borovkov and H. G. Karge, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91, 2035 (1995).
- 13) K. I. Hadjiivanov, M. M. Kantcheva, and D. J. Klissurski, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92, 4595 (1996).
- 14) H. Miessner, H. Landmesser, N. Jaeger, and K. Richter, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 3417 (1997).
- 15) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, and M. Bellatreccia, J. Phys. Chem. B, 101, 344 (1997).
- 16) G. D. Borgard, S. Molvik, P. Balaraman, T. W. Root, J. A. Dumesic, Langmuir, 11, 2065 (1995).
- 17) Y. Mine, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2800 (1980).
- 18) 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).

19) J. D. Graybeal and G. L. McKown, Inorg. Chem., 5, 1909 (1966).

20) M. Hakansson and S. Janger, Inorg. Chem., 29, 5241 (1990).

- 21) G. Spoto, A. Zecchina, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Martra, G. Leofanti, and G. Petrini, Appl. Catal. B, 3, 151 (1994).
- 22) M. Iwamoto and Y. Hoshino, Inorg. Chem., 35, 6918 (1996).
- 24) A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, L. Carnelli, and C. O. Artean, J. Phys. Chem., 98, 9577 (1994).
- 25) Y. Kuroda, H. Maeda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao, J. Phys. Chem. B, 101, 1312 (1997).

- and A. Miyamoto, J. Phys. Chem. B, 101, 8079 (1997).
- 28) A. E. Alvarado-Swaisgood, M. K. Barr, P. J. Hay, and A. Redondo, J. Phys. Chem., 95, 10031 (1991).
- 29) T. Ohgushi and S. Kataoka, J. Colloid Interface Sci., 148, 148 (1992).

23) M. Katoh, T. Yamazaki, and S. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 1246 (1994).

26) H. V. Brand, A. Redondo, and P. J. Hay, J. Phys. Chem. B, 101, 7691 (1997). 27) K. Teraishi, M. Ishida, J. Irisawa, M. Kume, Y. Takahashi, T. Nakano, H. Nakamura,

5.1 はじめに

前章で示したように、873Kで真空熱処理したCuZSM-5中には、CO分子との相互作用の 強さの異なる1価の銅イオン種 (Cu+種) が少なくとも3種類存在することがわかった.また, これらのCu+種の形成に対して,真空熱処理前のZSM-5ゼオライトにおける銅イオンの交換 状態, すなわち CuZSM-5 試料の銅イオン交換率の違いが影響を及ぼすことが予想できる. 本章では、銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 について、Cu+種の違いによって CO 分子と の相互作用の強さがどのように変化するのかについて考察する.

CuZSM-5中のN2吸着サイトが真空熱処理によって形成されたCu+種であることは前章で 既に議論した.ここで問題となるのは、3種類のCu+種のうちどの種がN2吸着サイトとして はたらくのかということである.1価の銅イオン周りの酸素原子の配位状態がCOの不可逆吸 着における相互作用の強さに影響を及ぼすことを考慮すれば、これがN2吸着に対しても影響 を及ぼすことは容易に予想できることである. そこで, CO 分子との相互作用の強さの違い を考慮しながら、N2吸着サイトとしてのCuZSM-5中のCu+種について考察する. 室温における N2吸着現象は CuZSM-5やCuMに特有のものであることが知られているが, なぜこれらの試料でしかそのような特異な吸着特性は発現しないのであろうか. このことに 関しては、イオン交換された銅イオン種の性質や銅イオン種の還元メカニズムを支配する要 因であると予想されるゼオライト骨格中のイオン交換サイトとしてのアルミニウム原子の分 布, すなわち Si/Al 比が深く関わっていると推測される. ここでは、Si/Al比の異なる銅イオン交換ZSM-5ゼオライトおよび銅イオン交換USYゼオ

第5章

CuZSM-5中の1価の銅イオン種 の状態に及ぼすイオン交換率 と Si/Al 比の影響 ライトについて,真空熱処理により形成される Cu+ 種の状態を調べ,また,ゼオライトの Si/Al 比と Cu+ 種の性質との関連についても検討する.

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

3章では、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 中の銅イオン種の特異な構造とその銅イオン種の真空熱処理による1価への還元過程を、そして4章では、 形成された Cu⁺種の吸着特性と配位構造との関連について検討した.

化学量論から予想される値以上(すなわち,銅イオン交換率が100%を超える)で銅イオン 交換が起こることが、2価の銅イオンのポリマー種の形成によるものであるならば、その種 が還元されて形成する Cu⁺種に起因した CuZSM-5 の吸着特性は、試料の銅イオン交換率の 違いに依存することが推測できる.すなわち、4章でその存在が示された、CO分子との相互 作用の強さの異なる少なくとも3種類の Cu⁺種に関して、銅イオン交換率の異なる試料にお けるそれらの種の相対的な比率が吸着特性に影響を及ぼすと考えることができる.

ここでは、銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 中に真空熱処理により形成された Cu⁺種に ついて、CO分子との相互作用の強さの異なる種の割合に及ぼす銅イオン交換率の影響につ いて検討する.

5.2.1 銅イオン交換率とCO吸着量との関係

図 5-1 に、銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 および NaZSM-5 について、301 K で測定した CO の一次および二次の吸着等温線を示す.この図から、試料の銅イオン交換率の高いものほど一次吸着、二次吸着ともに吸着量が多いことがわかる.これらの吸着等温線から得られた CO の不可逆吸着量(一次吸着についての単分子層吸着量から二次吸着についての単分子層吸着量を差し引いた量)の値を銅イオン交換率に対してプロットしたものを図 5-2 に示す.一次および二次の吸着量と同様に、不可逆吸着量も試料の銅イオン交換率の上昇とともに増加していることがわかる.ここで、1 個の CO 分子が 1 個の Cu⁺ 種上に不可逆吸着することを考慮すると、不可逆吸着した CO分子の数 (CO の不可逆吸着量)は CuZSM-5 中の Cu⁺種の数を示すことになる.

また,301Kでの真空熱処理により脱離するCO分子(可逆吸着したCO分子)も存在して おり,そのCO分子の可逆吸着サイトもCu⁺種であると考えるならば,1個のCO分子が1 個のCu⁺種上に不可逆吸着したうえに,さらに1個,あるいはそれ以上の個数のCO分子が 可逆吸着していることになる.この事実は先に示したIRデータおよびEXAFSデータとも矛 盾しない.



図 5-1 873 K で真空熱処理した銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 および NaZSM-5 についての 301 K での CO 吸着等温線.
●, □: CuZSM-5-11.9-83; ●, ○: CuZSM-5-11.9-147;
◆, ◊: CuZSM-5-11.9-181; ▲, △: NaZSM-5. 塗りつぶしのプロットは一次吸着を表し, 自抜きのプロットは二次吸着を表す.



図 5-2 873 K で真空熱処理した CuZSM-5 についての CO 不可逆吸着量と銅イオン交換率との関係.



図 5-3 銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 について, CO 吸着後 300 K で真空引きした試料の IR ス ペクトルとその波形解析. 1: CuZSM-5-11.9-12; 2: CuZSM-5-11.9-36; 3: CuZSM-5-11.9-83; 4: CuZSM-5-11.9-141; 5: CuZSM-5-11.9-181.

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

図 5-3 に、銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 について、CO 吸着後 300 K で真空引きした 試料の IR スペクトルとその波形解析した結果を示す. ガウス曲線を用いての波形解析の結果、 CuZSM-5-11.9-12 を除くすべての試料のスペクトルにおいて 2159、2151、2135、および 2112 cm⁻¹に吸収バンドが存在することがわかる. 低交換率の CuZSM-5 試料については、吸収バ ンド全体の強度に対する 2159 cm⁻¹の吸収バンドの強度の割合が他の吸収バンドに較べて高 いのに対し、銅イオン交換率が高くなるにつれて、2151 cm⁻¹および 2135 cm⁻¹の吸収バン



図 5-4 CuZSM-5 試料について、C≡O 伸縮振動による吸収バンドの相対面積強度比と銅イオン交換率との関係. ○: 2135 cm⁻¹; ■: 2151 cm⁻¹; △: 2159 cm⁻¹; ●: total.

ドの割合が高くなっていくことがわかる. 2159, 2151, および 2135 cm⁻¹の吸収バンド, さらにすべての解析バンドの面積を合計し たものについてそれぞれの相対面積を, 吸収バンドの面積が吸着量に対応するとして, 銅イ オン交換率に対する CO 不可逆吸着量のプロットのデータ (図 5-2) をもとに CO 不可逆吸着 量に換算し, 銅イオン交換率に対してプロットしたものを図 5-4 に示す. 換算後の値は CuZSM-5-11.9-12における 2135 cm⁻¹のバンドの値をもとに相対値として示している. ここ に示したプロットは銅イオン交換率の変化に対する, CO 分子との相互作用の強さの異なる Cu⁺種 (不可逆吸着した CO分子がそれぞれ異なるC≡O 伸縮振動波数を与える)の相対量の 変化を表していることになる.

低交換率試料において主要な種である 2159 cm⁻¹の吸収バンドを与える種は、交換率 50% 付近までは増加するが、それ以降は相対量に変化はほとんどない. これに対して 2151 cm⁻¹ の吸収バンドを与える種は交換率が 50~80%の間で急激に増加し、その後も交換率の増大と

ともに増加し続ける. そして交換率 50%付近において 2159 cm-1 の吸収バンドを与える種と 2151 cm⁻¹の吸収バンドを与える種の相対的な比率は逆転する. また, 2135 cm⁻¹の吸収バン ドを与える種の相対量は交換率に対して直線的に増加する.

これらのデータから,873Kで真空熱処理したCuZSM-5試料中に存在する,CO分子との 相互作用の強さの異なる Cu+ 種それぞれの比率は、銅イオン交換率により異なることが明ら かとなった.また前に述べた,それぞれ異なるイオン交換サイト上に存在すると考えている2 種類の Cu+種についていえば、銅イオン交換率の低い試料 (交換率 50%以下の試料中) にお いては2159 cm⁻¹の吸収バンドを与える種の相対的な比率が高く,銅イオン交換率の高い試料 (交換率50%以上の試料中)においては2151 cm⁻¹の吸収バンドを与える種の比率が高くなる ことがわかった.

5.2.3 銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 試料についての発光バンドの解析

Cu⁺種が紫外領域の光による励起に対して 25000~18200 cm⁻¹の波数領域に発光 (蛍光) を与えることは既に示したが(図3-7)、ここでは波数の異なる二つの発光バンド(20800およ び18500 cm⁻¹) が観測されたことに注目してみる. これらの二つの発光バンドは、それぞれ 状態の異なる Cu+種による発光であると考えることができ,前に示した IR データを考慮する と、それぞれの発光バンドの強度の相対比は、試料中に存在する状態の異なる Cu+ 種の相対 比として考えることができる. Dedecek らは CuZSM-5 において、20800 および 18500 cm-1 に観測される発光バンドをそれぞれ2個の骨格アルミニウム原子に近接した Cu+種と1個の 骨格アルミニウム原子に近接した Cu+ 種による発光バンドに帰属している.1.2) 発光バンド の波長を考慮すると、Dedecek らによる帰属は本研究において観測された二つの発光バンド の存在を解釈するうえで妥当であると思われる.しかしながら、ZSM-5ゼオライト骨格中に 近接した2個の骨格アルミニウム原子の存在が確認されているわけではなく、この帰属が確 実というわけではない.

図 5-5 に、銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 試料についての発光スペクトルとその波形 解析の結果を示す. この図から、試料の銅イオン交換率の違いにより発光バンドの形状が異 なっていることがわかる. また, 低交換率の CuZSM-5-11.9-36 (スペクトル 1) については, ブロードな発光バンドが一つ観測されるだけである. IRスペクトルのデータからは、低交換 率試料においてもCu+種が1種類以上存在していることが確認されていることを考慮すれば、 この発光スペクトルも波形解析することでいくつかのバンドに分離できることが予想される. 実際,発光バンドの波形解析を行った結果,銅イオン交換率の異なるすべての試料について, 波数 20800 と 18500 cm⁻¹に頂点をもつ二つの発光バンドに分離することができた。そして、 低交換率試料については20800 cm⁻¹の発光バンドの相対強度が大きいのに対して、高交換率 試料については18500 cm⁻¹の発光バンドの相対強度の方が大きいことがわかった. さらに,



図 5-5 873 K で真空熱処理した、銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 試料についての発光スペクト ルとその波形解析によるスペクトル. 1: CuZSM-5-11.9-36; 2: CuZSM-5-11.9-62; 3: CuZSM-5-11.9-116; 4: CuZSM-5-11.9-147.

低交換率試料では19600 cm⁻¹にも発光バンドが認められた. COの不可逆吸着量から求めた Cu+種の量を基準にして,波形解析により得られた 20800, 19600 および 18500 cm⁻¹の発光バンドの面積 (強度)を規格化し、それらの値を銅イオン交 換率に対してプロットしたものを図 5-6 に示す. 低交換率試料について全発光バンド面積に 対する相対比が大きい20800 cm⁻¹の発光バンドは、交換率80%付近まではその強度が増加す るが、それ以降は相対的強度に変化はほとんどない.それに対して18500 cm-1の発光バンド は、交換率の上昇にともない相対的強度は増加する.また、19600 cm⁻¹の発光バンドの相対



図 5-6 873 K で真空熱処理した,銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 試料が示す発光バンドについての,銅イオン交換率に対する成分バンドの相対面積強度比のプロット.○: 20800 cm⁻¹; ◆: 19600 cm⁻¹; ●: 18500 cm⁻¹.

的強度は交換率に対してほとんど変化しない.

ここで、銅イオン交換率の違いによる発光スペクトルの変化(図 5-6)と、吸着 CO に関する IR 吸収バンドの相対比の変化(図 5-4)とを比較してみると、若干の違いはみられるものの両者の変化傾向には類似性が認められる。両方のデータを対応させると、IR スペクトルにおいて不可逆吸着した CO 分子の C=O 伸縮振動として 2159、2151、および 2135 cm⁻¹の吸収バンドを与える Cu⁺種が、発光スペクトルにおいてそれぞれ 20800、18500、および 19600 cm⁻¹の発光バンドを与える Cu⁺種に対応すると考えることができる。したがって、20800 cm⁻¹および 18500 cm⁻¹の発光バンドはそれぞれ骨格酸素原子の配位数の異なるイオン交換サイト上の Cu⁺種、すなわち O_{(L)2}Cu⁺種 と O_{(L)3}Cu⁺種に起因する発光であると考えられる。

先に示した Dedecek らによる発光バンドの帰属と照らし合わせてみると、O_{(L)2}Cu⁺種が2 個の骨格アルミニウム原子に近接した Cu⁺種に、さらに O_{(L)3}Cu⁺種が1個の骨格アルミニウ ム原子に近接した Cu⁺種に対応することになるが、1 価の銅イオン周りの骨格酸素原子の数 と骨格アルミニウム原子の数との対応をうまく説明づけることは現段階では困難である.し かしながら、本研究における帰属も Dedecek らによる帰属も確かな実験データに基づいたも のであることには疑いがない.したがって、どちらの帰属も同一のCu⁺種を異なる視点において観測した結果のものであると推測でき、今後はこれらの帰属を満足する1価の銅イオン 周りの環境をモデル化する必要がある.

また, IR データにおける帰属と考え合わせると, 19600 cm⁻¹の発光バンドは ZSM-5 中の silica-like な性質をもつ表面上に存在する Cu⁺ 種による発光であると考えることができる. Anpo ら,³⁾ そして Negishi ら⁴⁾ はシリカ上に銅を担持させた試料について 19400~19200 cm⁻¹に発光バンドを観測しており,本研究で行った帰属も妥当であると考えられる.

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

これまで述べてきたように、CO分子との相互作用の強さ、あるいは配位状態の異なるCu⁺ 種の相対的な比率が銅イオン交換率によって違うことがわかった.このことは次に述べるような非常に興味深い事実を示している.それは、低交換率試料において優先的に形成される 種と、交換率が高くならないと形成されない種が存在すること、すなわち銅イオンでイオン 交換されやすいイオン交換サイトと、交換されにくいサイトが存在することが示唆されるこ とである.

これに対してはまだ推論でしかないが、ゼオライト中のイオン交換サイトにおけるイオン 交換のされやすさの違いは、イオン交換サイトを酸サイトとして考えた場合、酸強度の違い によるものであると推測される。例えば、プロトン型のゼオライトを考えてみると、プロト ンを含めたイオン交換サイトはブレンステッド酸サイトであるといえる。そして、プロトン と他のイオンとのイオン交換は、イオン交換サイト上でのブレンステッド酸-塩基反応とみ なすことができる。したがって、イオン交換のされやすさはイオン交換サイト上のプロトン の放出されやすさ、すなわち酸強度に依存すると考えることができる。

ゼオライト中のイオン交換サイトであるアルミニウム原子について、その周りの酸素原子の配位状態は骨格の形状に依存して何種類か存在することが予想できる。そして酸素原子の配位状態の異なるアルミニウム原子が形成するイオン交換サイトは、それぞれ異なるブレンステッド酸における酸強度を有すると推測される。よって、ゼオライト中には酸強度の異なるブレンステッド酸サイト、すなわちイオン交換のされやすさの異なるイオン交換サイトが何種類か存在することになる。以上のような推測に基づけば、CuZSM-5における銅イオン交換率の違いと、それぞれ状態の異なるCu⁺種の割合の違いを説明することができる。

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

これまでの議論から明らかなように、CuZSM-5 中の Cu⁺種について、その配位状態の違 い,ならびに CO分子との相互作用の強さの違いの観点から、それぞれをキャラクタライズ することができた. ここでは、室温における N₂吸着の有効なサイトとして作用する Cu+種に ついて考察を加える.

5.3.1 銅イオン交換率によるN2吸着量の変化

図 5-7 に、銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 試料および NaZSM-5 についての N2 吸着等 温線を示す.この図からわかるように、試料の銅イオン交換率の高いものほど、吸着初期に おける等温線の立ち上がりが急峻で吸着量も多い. これらの吸着等温線にラングミュアー式 を適用して求めた N2の単分子層吸着量を、CuZSM-5 試料の銅イオン交換率に対してプロッ トしたものを図 5-8 に示す. この図から, 試料の銅イオン交換率が 100% ぐらいまでは N2の 単分子層吸着量は増加するが、銅イオン交換率が 100%を超えたあたりからは約 6.0 cm³ (S.T.P.) g⁻¹の一定の値になることがわかる. このことから, CuZSM-5中のN₂特異吸着サイ トの数は銅イオン交換率の上昇に対して直線的に増加する、といった単純な関係はないこと が明らかである.したがって、N2特異吸着サイトの形成は、CuZSM-5 試料の銅イオン交換 率, すなわち銅イオン交換後のZSM-5ゼオライト中の銅イオン種の状態, あるいは真空熱処 理過程における銅イオン種の状態変化に関係があると推測される.

5.3.2 N2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

図 5-8 で示したように、N2の単分子層吸着量は銅イオン交換率が 100%ぐらいまでは単調 に増加するが、100%以上の銅イオン交換率においては一定の値をとり、それ以上増加しない. 一方,銅イオン交換率による CO の不可逆吸着量の変化 (図 5-2) から, CuZSM-5 中に形成 される Cu+ 種の量は, 直線的ではないものの, 銅イオン交換率の上昇にともない増加するこ とも明らかである. これらの事実は, 真空熱処理による還元で形成された CuZSM-5 中の Cu+ 種すべてがN2の吸着サイトとしてはたらくわけではないことを明確に表している. すなわち, CuZSM-5中に存在する少なくとも3種類のCu+種のうち、どれか1種類のみ、あるいはその うちの2種類がN2に対する吸着サイトとしてはたらいていることを表している.

そこで,これら3種類の Cu+種が CO 分子との相互作用の強さにおいて異なることを利用 して、N2吸着に有効なサイトとしてのCu+種を評価することを試みた. CO分子との相互作 用の強さが異なるということは、COの脱離曲線からもわかるように、COを吸着させた試料 を昇温したとき、その脱離温度が異なるということでもある.このことを利用すれば、まず、





図5-8 CuZSM-5へのN₂吸着における単分子層吸着量と銅イオン交換率との関係。

図 5-7 銅イオン交換率の異なる CuZSM-5 試料および NaZSM-5 についての N₂吸着等温線.■ CuZSM-5-11.9-36; □: CuZSM-5-11.9-83; ◇: CuZSM-5-11.9-111; ●: CuZSM-5-11.9-141; ▲: NaZSM-5. (試料の前処理温度:873 K;吸着温度:301 K)



図 5-9 CuZSM-5-11.9-147 について、CO 吸着後種々の温度 (1~6) で真空引きした試料に № (13.3 kPa) を加えて測定した IR スペクトル. 1: 300 K; 2: 373 K; 3: 473 K; 4: 523 K; 5: 573 K; 6: 673 K.

すべてのCu⁺種上にCO分子を不可逆吸着させ、ついで段階的に温度を上げて弱く吸着した CO分子から順に脱離させることによって、Cu⁺種を選択的に露出させた表面をつくること が可能である.このような方法を用いることで、CO分子との相互作用の強さが異なるCu⁺種 それぞれについて、N₂分子との相互作用の有無を調べることができる.

CuZSM-5-11.9-147 について,まず 873 K で真空熱処理し,その後 300 K で CO を吸着させ,ついで 300~673 K の間の各温度で真空引きしてから N₂ (圧力:13.3 kPa)を導入して IR スペクトルを測定した.こうして得られた IR スペクトルを図 5-9 に示す. CO を吸着させた

後,300 Kで真空引きした CuZSM-5-11.9-147を13.3 kPaの圧力のもとで N_2 にさらしても (スペクトル 1), N_2 を導入する前と比べてスペクトルに変化は全く見られなかった.373 K で真空引きした試料についても同様で, N_2 導入前後においてスペクトルに変化はなかった. ところが,473 K で真空引きした試料では, N_2 導入後において 2295 cm⁻¹ に Cu⁺ 種上に吸着 した N_2 分子の N \equiv N 伸縮振動に帰属される吸収バンドが出現している (スペクトル 3).真空 引き温度がさらに高くなると (573 および 673 K),2295 cm⁻¹ の吸収バンドの強度が若干強く なった.

ここで、3種類の Cu⁺ 種上に不可逆吸着した CO 分子の脱離温度の違い、すなわち IR スペ クトルで吸着 CO 種に帰属される吸収バンドが消滅する真空引きの温度の違いを考慮すると、 次のようなことが明らかになる.まず、2135 cm⁻¹ の吸収バンドが消滅した時点、すなわち 3 種類すべての Cu⁺ 種上に CO 分子が不可逆吸着している状態から、最も低温で脱離する ZSM-5 中の silica-like な性質をもつ表面に存在する Cu⁺ 種上に不可逆吸着した CO 分子が除 かれた表面においては、N₂分子は CuZSM-5 と強く相互作用していないことがわかる.つい で、2151 cm⁻¹ の吸収バンドが消滅した時点、すなわち 2159 cm⁻¹ に吸収バンドを示し、かつ 最も高温で脱離するような不可逆吸着した CO 分子のみが存在する表面において、N₂分子は CuZSM-5 と強く相互作用することができるようになる.さらに、この表面と、すべての Cu⁺ 種上の不可逆吸着した CO 分子が取り除かれた表面とを比較してみると、N₂分子とCuZSM-5 との相互作用において、ほとんど変化がないことも明らかである.したがって、真空熱処理 により CuZSM-5 中に形成される 3 種類の Cu⁺ 種のうち、室温での N₂吸着に有効なサイトと してはたらく Cu⁺ 種は、CO を不可逆的に吸着してそれによる吸収を 2151 cm⁻¹ に示す Cu⁺ 種 であると考えられる.すなわち、ZSM-5 ゼオライト中のイオン交換サイト上に存在し、3 個 の骨格酸素原子が配位した種 (O_{Cu}3Cu⁺ 種) であると考えられる.

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

ここでは、発光スペクトルのデータに基づいて Cu⁺ 種の状態について考察する.図 4-6 で 示した CuZSM-5-11.9-147 の発光スペクトルから、ガウス曲線を用いた波形解析により分離 された 20800 cm⁻¹ と 18500 cm⁻¹ のそれぞれのバンドの相対面積強度、および 20800 cm⁻¹ の 発光バンドに対する 18500 cm⁻¹の発光バンドの強度比を、N₂の導入回数 (N₂の導入圧に対応 する) に対してプロットしたものを図 5-10 に示す.873 K で真空引きした試料において観測 された二つの発光バンドのいずれについても、その強度は N₂の導入圧を増すにつれて低下し ているが、A₁₈₅₀₀/A₂₀₈₀₀ の値については、N₂導入初期において値が一旦低下した後幾分増加 し、その後は再び低下する.このことは、N₂吸着初期において18500 cm⁻¹の発光バンドの方 が 20800 cm⁻¹の発光バンドよりも消光の度合いが大きいことを示している.すなわち、18500 cm⁻¹の発光バンドを示す Cu⁺ 種の方が、20800 cm⁻¹の発光バンドを示す Cu⁺ 種より



図 5-10 図 4-6の発光スペクトルについての発光バンドの相対面積強度 (○,●),および 20800 cm⁻¹ の発光バンドに対する18500 cm⁻¹の発光バンドの強度比 (A18500/A20800)の, N2の導入回数に 対する依存性. ○: 20800 cm⁻¹; ●: 18500 cm⁻¹; 実線: 強度比 (A₁₈₅₀₀/A₂₀₈₀₀). 横軸の番号は 図4-6におけるスペクトルの番号に対応する.

も強く N₂と相互作用していることを示すものである.ここで,20800 cm⁻¹ と 18500 cm⁻¹の 発光バンドがそれぞれ O(L)2Cu+ 種と O(L)3Cu+ 種に起因する発光であることを考慮すると、 先に示した IR スペクトルデータにおける解釈はこの発光スペクトルデータの解析結果から も支持される.

また、銅イオン交換率の違いによる N2の単分子層吸着量の変化 (図 5-8) と、同じく IRス ペクトルにおける CO の吸収バンドの相対強度の変化 (図 5-4), さらに発光バンドの相対強 度の変化(図 5-6)とを比較してみると、N2の単分子層吸着量の変化傾向は IR スペクトルに おける 2151 cm-1の吸収バンドの変化傾向に、また、発光スペクトルにおける 18500 cm-1の 発光バンドについてのものとその変化の傾向がよく似ていることもわかる. これらのことも 上記の見解を支持するものであるといえる.



(左)図5-11 CuZSM-5-19.8-113のCu K-edge XANESスペクトル.真空熱処理温度,1:300K; 2:873 K.

(右)図5-12 CuZSM-5-36.7-108のCu K-edge XANESスペクトル.真空熱処理温度,1:300K; 2:873 K.

5.4 Si/Al比の異なるCuZSM-5ゼオライト

これまでに示してきたように、真空熱処理後のCuZSM-5中に少なくとも3種類は存在す る Cu+ 種のうち、1種類だけが室温における N2の吸着サイトとしてはたらくこと、さらにこ れらのCu+種の形成においては、真空熱処理前の銅イオン種の状態が深く関係していること がわかった.また,真空熱処理前の銅イオンの状態としては、2価の銅イオンがポリマー状 の特異な形を形成して存在すること、さらにこのようなイオン種の形成がZSM-5ゼオライト の銅イオン交換における化学量論から予想される値以上の交換率を可能にする原因であるこ とも既に示している. これまでに得られた結果から考えられることは、このようなイオン種 の形成とゼオライト試料の Si/Al 比との間には何か関係があるのではないかということであ る.したがって、Si/Al比の異なる銅イオン交換ゼオライト中に形成されるCu+種の状態も



図 5-13 CuZSM-5-36.7-108 について、COの吸着前後における Cu K-edge XANES スペクトル. 1:873 K 真空熱処理後; 2: CO 吸着 (平衡圧: 13.3 kPa); 3: CO 吸着後, 300 K で真空引き.

Si/Al 比に影響を受けることが予想される.

ここでは、Si/Al比の異なる CuZSM-5 中に形成される Cu+ 種の状態について、CO をプロ ーブ分子として用いた各種の分光学的測定により検討した.

5.4.1 XANESスペクトルによる検討

CuZSM-5-19.8-113 および CuZSM-5-36.7-108 について、300 K および 873 K で真空引き した後に測定した Cu K-edge XANES スペクトルをそれぞれ図 5-11, 5-12 に示す.いずれ の試料についても、300 K での真空熱処理後のスペクトルにおいては 8.978 keV のエネル ギーに2価の銅イオン種 (Cu²⁺種) の1s-3d 遷移に帰属されるピークが,5,6) そして873 Kでの 真空熱処理後のスペクトルにおいては8.983 keVのエネルギーに Cu+ 種の 1s-4pz遷移に帰属 される鋭いピーク 7)が出現していることがわかる.

よって、これまでに示してきた Si/Alが 11.9のものよりも Si/Al 比がより高い CuZSM-5 試 料においても、873Kでの真空熱処理によりCu²⁺種が還元され、Cu⁺種が形成していること がわかる.

5.4.2 XANESスペクトルによる検討(CO吸着および脱離過程)

図 5-13 に、CuZSM-5-36.7-108 について、873 K での真空熱処理後、その後 300 K で 13.3 kPaのCOを導入した後、その後さらに300Kで真空引きした後の各段階におけるCuK-edge XANES スペクトルを示す. 873 K で真空熱処理した試料において特徴的な 8.983 keV の鋭 いピークが、13.3 kPaのCOを導入することで低エネルギー側にシフトしていることがわか る. また, 300 K で真空引きした後でも、スペクトルの形は CO 導入前のそれには戻らない. これらのスペクトルの変化はSi/Al比が11.9のCuZSM-5試料において観測されたものと同じ であり、Si/Al 比がより高いこの CuZSM-5 試料においても、試料中に形成された Cu+種と CO分子とが強く相互作用していることが明らかである。

5.4.3 COをプローブ分子として用いた IR スペクトル測定による検討

図 5-14 に CuZSM-5-36.7-93 について, 873 K での真空熱処理後, その後 300 K で 14.3 kPa のCOを導入した後、その後さらに300Kで真空引きした後の各段階におけるIRスペクトル を示す. 最後の段階のスペクトルについては、ガウス曲線を用いて波形解析した結果も示し てある. 14.3 kPaのCOを導入することで,波数2177 cm⁻¹および2152 cm⁻¹に,Cu⁺種上に 吸着された dicarbonyl 種の C≡O 対称および非対称伸縮振動に帰属される吸収バンドが出現 している (スペクトル 2). このことから, 試料中には比較的低配位数の Cu+ 種が存在するこ とが示唆される. COを吸着させた後, 300 Kで真空引きした後のスペクトルにおける 2156 cm⁻¹の吸収バンドをみてみると、低波数側にわずかに裾を引いていることがわかる (スペク トル 3). そこで、このスペクトルをガウス曲線を用いて波形解析したところ、2158、2150、 2137, および 2108 cm⁻¹にそれぞれ頂点をもつ吸収バンドが存在していることがわかった. このことは、Si/Al比が11.9の CuZSM-5 試料の場合と同じ種類の Cu+ 種が、Si/Al 比がより 高いこの試料においても存在することを示している.しかし、各吸収バンドの面積強度のト ータルの面積に対する相対比をみてみると、銅イオン交換率が同程度の Si/Al 比が 11.9 の CuZSM-5 試料と比較して著しく異なっており、特に2158 cm⁻¹のバンド強度の相対比が非常 に高く,これに対して 2150 cm-1 のバンド強度の相対比が低いことがわかった.これらの結 果は、Si/Al比が36.7のCuZSM-5 試料においてはSi/Al比が11.9のCuZSM-5 試料の場合と 比較して、2種類存在するイオン交換サイト上の Cu+種のうち、不可逆吸着した CO 分子に よる吸収バンドを高波数側に示す Cu+ 種が,低波数側に吸収バンドを示す Cu+ 種よりも高い 割合で形成されることを示している.





ここで、Si/Al比が11.9のZSM-5ゼオライトとSi/Al比が36.7のZSM-5ゼオライトについ て、単位セルあたりのアルミニウム原子の数を比較してみると、前者においては 7.5 個、後 者においては 2.6 個である. したがって、ゼオライト骨格中のアルミニウム原子は後者にお いての方が前者よりも高分散した状態にある.そのような状態では、負電荷を有し、イオン 交換サイトとなるアルミニウム原子の原子間距離が長いため、銅イオン交換時において2価 の銅イオンのポリマー種は形成されにくいことが予想される.これ故に、2種類のイオン交 換サイト上のCu+種のうち,不可逆吸着したCO分子による吸収バンドを低波数側に与える Cu⁺種の形成される量が少なくなったと考えられる.



図 5-15 CuZSM-5-100-125 についての CO の吸着前後における IR スペクトル. 1:873 K 真空熱処 理後; 2: CO 吸着 (平衡圧: 4.75 kPa); 3: CO 吸着後, 300 K で真空引き.

5.4.4 high-silica ゼオライト中の1価の銅イオン種 high-silica ゼオライトである ZSM-5 ゼオライトにおいて、化学量論から予想される値以上 に銅イオン交換されるのは、銅イオン交換時にゼオライトポアー内に2価の銅イオンのポリ マー種が形成されるためであることは既に述べたとおりである.また,Si/Al比が高すぎると、 2価の銅イオンのポリマー種が形成されにくいことも前項で述べた.しかし, Si/Al比が 36.7 あるいはそれ以上のZSM-5ゼオライトにおいても銅イオン交換率が100%を超える試料を調 製することが可能である.そこで、Si/Al比が非常に高く、さらに銅イオン交換率が100%を 超えた CuZSM-5 試料を真空熱処理した場合に形成される Cu+種について検討する.

図 5-15 に、CuZSM-5-100-125 について、873 K での真空熱処理後、その後 300 K で 4.75 kPaのCOを導入した後、さらに、その後300Kで真空引きした後の各段階で測定したIRス ペクトルを示す. 4.75 kPaのCOを導入することで、 試料中のCu+種上に吸着したCO分子



図 5-16 CuZSM-5-100-24 についての CO の吸着前後における IR スペクトル. 1:873 K 真空熱処 理後; 2: CO 吸着 (平衡圧: 3.95 kPa); 3: CO 吸着後, 300 K で真空引き.

の $C \equiv O$ 伸縮振動に起因する吸収バンドが $2200 \sim 2100 \, \text{cm}^{-1}$ に出現し、さらに $2177 \, \text{cm}^{-1}$ に、 Cu^+ 種上の dicarbonvl 種の $C \equiv O$ 対称伸縮振動に帰属される吸収バンドが出現していること から、試料中に比較的低配位数の Cu+ 種が存在することが示唆される. この結果は、Si/Al 比が11.9および36.7のCuZSM-5 試料について得られた結果と同様である.しかし、この試 料のスペクトルにおいて特徴的なことは、2139 cm⁻¹に吸収バンドがはっきりと現れているこ とである.この波数領域に現れる吸収バンドはシリカ上に銅イオンを担持した試料において も出現し (図 4-19), Cu⁺種と比較的弱く相互作用した CO 分子の C≡O 伸縮振動に起因する 吸収バンドであると考えられる.

さらに、CO 導入後、300 K で真空引きした後のスペクトルにおいても特徴が現れている. イオン交換サイト上の Cu+種上に不可逆吸着した CO 分子による吸収バンドと考えられる 2156 cm⁻¹の吸収バンドの低波数側, 2140 cm⁻¹付近にショルダーのピークがはっきりと出現

していることがわかる.この波数領域の吸収バンドはZSM-5中の silica-like な性質をもつ表 面上に存在するCu+種に不可逆吸着したCO分子のC=O伸縮振動に帰属できる. ここで, Si/Al比が 100 の ZSM-5 ゼオライトにおける単位セルあたりのアルミニウム原子 の数が 1.0 個と非常に少ないことを考慮し、銅イオン交換時における状態について考察して みる. 負電荷を有し、イオン交換サイトとなるアルミニウム原子が互いに離れた距離に存在 しているために、2価の銅イオンのポリマー種はほとんど形成されないと考えられる.また、 イオン交換によりZSM-5中に導入される2価の銅イオンも存在するのであるが、ZSM-5ゼオ ライトの表面における silica-like な表面の割合が高くなるために、その表面上に Cu(OH)2 状 で担持された種として、 すなわちゼオライト内における電荷の補償とは関係ない銅イオン種 が多く形成されると考えられる.そして、このような種が真空熱処理によって還元された場 合、1価の銅の酸化物であるCu₂O状の構造の種が形成されると推測できる。 図 5-16 に、CuZSM-5-100-24 について、873 K での真空熱処理後、その後 300 K で 3.95 kPa

のCOを導入した後、さらに、その後300Kで真空引きした後の各段階で測定したIRスペク トルを示す. CuZSM-5-100-125の場合とは異なり、CO導入後300Kで真空引きしても2140 ~2120 cm⁻¹の波数領域に吸収バンドはほとんど見られない.このことは、この低交換率の CuZSM-5 試料中の銅イオン種はイオン交換サイト上の種が主要な種であることを示してお り、低交換率であるがゆえに、銅イオン交換率が100%を超える原因となるゼオライト内にお ける電荷の補償とは関係ない銅イオン種がほとんど存在しないことを示している.この結果 は上記の推測を支持するものである.

5.5 銅イオン交換 Y ゼオライトと USY ゼオライト

ここまでで述べてきたように、銅イオン交換ゼオライト中のN2吸着サイトであるCu+種の 形成においては、ゼオライトのSi/Al比が重要なファクターであると考えられる.事実,Si/Al 比の低いゼオライト,例えば Y 型ゼオライトを銅イオン交換した試料 (CuY) では室温にお ける N2吸着特性は発現しないのに対して、比較的 Si/Al 比の高いゼオライトである ZSM-5 ゼ オライトやモルデナイトを銅イオン交換した試料は室温における N2吸着特性を有する. N2 吸着サイトとしての Cu+ 種の形成においてゼオライトの Si/Al 比が重要なファクターである のならば、骨格構造はSi/Al比の低いゼオライトのものであっても、何らかの方法でSi/Al比 を高めれば、それを銅イオン交換した試料では室温における N2吸着特性が発現することが予 想される.

先にSi/Al比の低いゼオライトとして挙げたY型ゼオライトでは、アルミニウム原子をゼオ ライト骨格内から取り除くことでSi/Al比を高めた超安定Y型ゼオライト(USYゼオライト)



図 5-17 873 K で真空熱処理した CuUSY-14.5-91 および CuY-2.4-146 についての, 301 K におけ る N₂吸着等温線. ●: CuUSY-14.5-91; ○: CuY-2.4-146.



(左) 図 5-18 CuUSY-14.5-91 についての IR スペクトル. 1:873 K 真空熱処理後; 2: № 吸着 (平衡 圧: 12.8 kPa, 温度: 300 K).

(右) 図 5-19 CuY-2.4-146 についての IR スペクトル. 1:873 K 真空熱処理後; 2: N2吸着 (平衡圧: 13.3 kPa, 温度: 300 K).

を調製できることが知られている.このUSY ゼオライトは、Y 型ゼオライトの骨格構造を保 持したままアルミニウム原子を化学的処理により取り除き、シラノール基 (Si-OH) で置き 換えることによって安定化させたものである.したがって、USY ゼオライトは、骨格構造は Y型ゼオライトと同じものであるが、Si/Al比の高いY型ゼオライトであるといえる.

ここでは、この USY ゼオライトを銅イオン交換した試料 (CuUSY) について、室温にお ける N2 吸着特性および試料中の Cu+ 種の状態を、CuY 試料と比較しながら考察することに する.

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 図 5-17 に, 873 K で真空熱処理した CuUSY-14.5-91 および CuY-2.4-146 についての, 301 Kにおける N2吸着等温線を示す.吸着等温線の形は、CuY-2.4-146についてはヘンリー型を 示し,吸着量も極めて少ないのに対して,CuUSY-14.5-91については吸着初期において吸着 量の顕著な増加を示すラングミュアー型であることがわかる.このことは,873 K で真空熱 処理した CuUSY 試料が室温における N2吸着特性を有することを明らかに示している.

5.5.2 IRスペクトル

CuUSY-14.5-91 および CuY-2.4-146 についての N2吸着にともなう IR スペクトルの変化を それぞれ図 5-18 および 5-19 に示す.いずれの試料についても N2 導入後のスペクトルにお いて,吸着した №分子の N=N 伸縮振動に起因する吸収バンドが出現していることがわかる. これらの吸収バンドについてその強度を比較してみると、CuUSY-14.5-91における2299 cm-1 の吸収バンドの強度はCuY-2.4-146における 2303 cm-1の吸収バンドの強度に較べて著しく 強い. また,気体のN2分子のN=N伸縮振動による吸収バンドの波数 (ラマンスペクトルに おいて 2331 cm⁻¹⁸) に較べて, CuUSY-14.5-91 では 32 cm⁻¹, CuY-2.4-146 では 28 cm⁻¹い ずれも低波数側にシフトしている. すなわち, CuUSY-14.5-91の方が №2分子と強く相互作 用していることを表している. このように, 吸着した № 分子の N=N 伸縮振動に起因する吸 収バンドが、CuZSM-5 試料の場合 (図 4-1) と同様の波数に観測されたことから、CuUSY 試料においてもCuZSM-5 試料の場合と同様に、室温におけるN2吸着サイトは873Kでの真 空熱処理により Cu²⁺ 種が還元されて試料中に形成された Cu⁺ 種であると考えることができ る.しかし、CuY 試料においても、CuUSY 試料の場合よりも弱い相互作用によるものでは あるが,吸着した N2による吸収バンドが観測されたことから,真空熱処理により Cu+種が形 成されていると考えられる.この相互作用の強さの違いは、YゼオライトとUSYゼオライト のSi/Al比の違いに起因した、Cu+種の状態の違いによるものであると考えられる。





(右) 図 5-21 CuY-2.4-146 についての Cu K-edge XANES スペクトル. 1:300 K 真空引き後;
2:873 K 真空熱処理後; 3: CO 13.3 kPa 導入後.

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

ここでは、873 K で真空熱処理した CuUSY 中の Cu⁺ 種の状態について考察する. CuUSY-14.5-91 および CuY-2.4-146 について、300 K で真空引きした後、873 K で真空熱処 理した後、さらに 300 K で 13.3 kPa の CO を導入した後の各段階で測定した Cu K-edge XANES スペクトルをそれぞれ図 5-20 および図 5-21 に示す. CuUSY-14.5-91, CuY-2.4-146 ともに、300 K での真空熱処理後のスペクトルにおいて存在していた 8.978 keV のエネルギ ーの Cu²⁺ 種の 1s-3d 遷移に帰属できる弱いピークが,^{5,6} 873 K での真空熱処理により消滅し、 代わって 8.983 keV のエネルギーに Cu⁺ 種の 1s-4p_z遷移に帰属できる鋭いピーク⁷⁰ が出現



図 5-22 CuUSY-14.5-91への CO 吸着における IR スペクトル. 1:873 K 真空熱処理後; 2: CO 吸着 (平衡圧はほぼゼロの不可逆吸着領域); 3: CO 吸着 (平衡圧: 12.6 kPa).

していることがわかる. このことは, いずれの試料においても 873 K での真空熱処理により Cu²⁺ 種が還元され, Cu⁺ 種が形成されたことを表している. しかし, CO の導入によるスペ クトルの変化は試料によって幾分異なるようである. CuUSY-14.5-91の場合, 8.983 keVの ピークはほぼ見えなくなり, 代わって 8.981 keV にピークが出現しているのに対して, CuY-2.4-146の場合, 8.983 keV と 8.981 keV のピークが同時に存在している. この後者の ピークは前者のピークが低エネルギー側にシフトしたものとみなすことができ, それは CO 分子が吸着したために 1 価の銅イオン周りの配位構造が変化したことによると考えられる. これらのことから, CuUSY 試料および CuY 試料中に形成された Cu⁺ 種に関して, その CO に対する吸着特性が試料によって異なることが推測でき, 異なった Cu⁺ 種が形成されている ことを示している.



(左)図5-23 CuUSY-14.5-91に吸着させた COの脱離過程における IR スペクトル. 1:12.6 kPa の CO 導入後,300 K で真空引き;以後温度を上げて真空引き,2:373 K;3:473 K;4:573 K.

(右)図5-24 CuY-2.4-146に吸着させたCOの脱離過程におけるIRスペクトル.1:13.3 kPaのCO導入後,300Kで真空引き;以後温度を上げて真空引き,2:373 K;3:473 K.

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

図 5-22 に、873 K で真空熱処理した CuUSY-14.5-91 に CO を吸着させたときの IR スペクトルを示す. CO を吸着させたときのスペクトルにおいて、Cu⁺ 種上に不可逆吸着した CO 分子の C=O 伸縮振動に帰属される吸収バンドが出現していることがわかる. この吸収バンド

の波数が2160 cm⁻¹であることから,真空熱処理により CuUSY 試料中に形成された Cu⁺種 は、USY ゼオライト中のイオン交換サイト上の種であると推測できる. CuY への CO 吸着に おいて観測される2156 cm⁻¹と2142 cm⁻¹の吸収バンドが、それぞれ Y 型ゼオライト中の S_I および S_I'サイト上に位置する Cu⁺種に不可逆吸着した CO 分子の C=O 伸縮振動に,また Sn サイト上に位置する Cu⁺種に不可逆吸着した CO 分子の C=O 伸縮振動に帰属されてい る.⁹ よって、CuUSY-14.5-91 中の Cu⁺種は S_I および S_I'サイト上に位置する種であるかも しれない.

また, CO ガスが存在する状態において (スペクトル 3), 2179 cm⁻¹および 2154 cm⁻¹の波 数にそれぞれ Cu⁺ 種上の dicarbonyl 種の C≡O 対称および非対称伸縮振動に帰属される吸収 バンドが出現していることから,¹⁰ CuUSY 試料中の Cu⁺ 種は CuZSM-5 試料の場合と同様に 比較的低配位数の種であると考えられる. 873 K で真空熱処理した CuUSY-14.5-91 および CuY-2.4-146 について, CO を吸着させ, その後種々の温度で真空引きしたときの CO の脱離過程における IR スペクトルを図 5-23 お よび図 5-24 に示す.まず CuUSY-14.5-91 についてであるが, CO 導入後 300 K で真空引き した試料について測定したスペクトルには, 2160 cm⁻¹に非常にシャープな吸収バンドが観測 される.これは Cu⁺ 種上に不可逆吸着した CO 分子の C≡O 伸縮振動に帰属されるものであ る.¹¹⁾ このバンドは 473 K での真空引きによりその強度を低下させ, 573 K での真空引きに より完全に消滅する.それに対して CuY-2.4-146 の場合は, CO 導入後 300 K で真空引きし た試料において 2150 cm⁻¹付近にプロードな吸収バンドが観測され, 473 K での真空引きによ り完全に消滅するといったように, CuUSY 試料の場合とは全く異なった IR スペクトルを示 している.よって CuUSY 試料中に形成される Cu⁺ 種は CuY 試料中に形成される種とは異な るものであるといえる.

また CuUSY においても CuZSM-5 の場合と同様に, 異なる CO 不可逆吸着種による複数の 吸収バンドの存在も予想されるが, 吸収バンドの対称性もよく, 特徴的な波数やバンドの形 状の変化が見られなかったため, 単一のバンドしか存在しない, あるいは主要なバンド成分 に対して他の成分が非常に少ないため識別できないことが考えられる.

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

つぎに,発光スペクトル測定による CuUSY および CuY の両試料中における Cu⁺ 種の状態 について考察する.図5-25 に,CuUSY-14.5-91 について,473~873 Kの種々の温度で真空 熱処理した後に測定した発光スペクトルを,また,図5-26 に CuY-2.4-146 について 873 K で真空熱処理した後に測定した発光スペクトルを示す.CuUSY-14.5-91 においては,真空熱 処理温度の上昇にともない 25000 cm⁻¹から 18200 cm⁻¹の波数領域に発光が出現してくること がわかる.そして,873 K で熱処理した試料についてのスペクトルをガウス曲線を用いて波



(左) 図5-25 種々の温度で真空熱処理後した CuUSY-14.5-91の発光スペクトル.1:473 K; 2:573 K; 3: 673 K; 4: 773 K; 5: 873 K.

(右) 図 5-26 873 K で真空熱処理した CuY-2.4-146の発光スペクトル.

形解析したところ, 21300 cm⁻¹と18900 cm⁻¹の波数に発光バンドが存在することがわかった. これらの発光バンドはCuY-2.4-146で観測された25600 cm-1の波数の発光バンドとは明らか に異なったものであり、よって CuUSY 試料中に形成される Cu+種は CuY 試料中に形 成される種とは異なるものであることがわかる.



図 5-27 真空熱処理した CuUSY-14.5-91の IR スペクトル (1000~800 cm⁻¹). 熱処理温度, 1:300 K; 2: 373 K; 3: 473 K; 4: 573 K.

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

種々の温度で真空熱処理した CuUSY-14.5-91の IR スペクトル (1000~800 cm⁻¹) を図 5-27 に示す. 300 K で真空熱処理した試料について 950~900 cm⁻¹に観測されるブロードな吸 収バンドは、CuZSM-5 試料においても観測される水酸化物状の銅イオン種のCu-O-H変角 振動に帰属される吸収バンドである.11) 熱処理温度の上昇にともなうスペクトル変化が CuZSM-5 試料の場合と類似していることは、CuUSY 試料中においても前述の2価の銅イオ ンのポリマー種と同様の種が存在すること、また、真空熱処理過程で同様の還元メカニズム によってCu+種が形成されることを示唆する.

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

以上の結果から、CuUSY 試料中の Cu²⁺ 種が 873 K での真空熱処理により1価に還元され、 そしてそのCu+種が室温におけるN2の吸着サイトであることが示唆された.しかしながら、 IRスペクトルにおける不可逆吸着したCO分子に起因する吸収バンドの強度等から予想され る、試料中のCu+種の量に対するN2の吸着量は、CuZSM-5試料に較べて非常に少ないこと が示唆された. これは、CuUSY 試料中に形成される Cu+ 種のうちで、室温における N2の吸 着サイトとして有効にはたらくものの割合が、CuZSM-5 試料の場合と比較して少ないためで あると考えられる.このように考えるならば、COの脱離過程を追跡した IR スペクトルにお いて、スペクトルの波形解析が困難であったことも納得できる.

ここで、CuZSM-5の場合と同様なCu+種の形成メカニズムを考慮して、CuUSY 試料中に おける Cu+ 種の状態を考えると次のようである. Y 型ゼオライトに較べてアルミニウム原子 が少なくなった分、CuUSY 試料中においては2価の銅イオンのダイマー状の種が形成される が、USY ゼオライト骨格中におけるアルミニウム原子の配置が ZSM-5 ゼオライト骨格中に おける"N2吸着サイトとしてのCu+種を安定に存在させることのできる"配置とは異なるも の,あるいはそのような配置の比率が小さいために,試料中に存在するすべてのCu+種に対 してN2の吸着サイトとしてはたらくものの割合が小さくなることが推測できる.また、Y型 ゼオライトとZSM-5ゼオライトの骨格構造の違いがN2吸着サイトとしてのCu+種の形成に 全く影響を与えていないと断言はできない.

5.6 まとめ

873 K で真空熱処理した CuZSM-5 中に存在する Cu+ 種の状態に及ぼす銅イオン交換率の 影響について、さらに CO 分子との相互作用の強さの違いを利用して、N2の吸着サイトとし てはたらくCu+種の状態を明らかにすることを試みた結果,以下に示すような結論が得られ た.

(1) 873 K で真空熱処理した CuZSM-5 中に存在する, CO分子との相互作用の強さの異な る Cu⁺ 種それぞれの比率は、銅イオン交換率により異なることが明らかとなった. IRス ペクトルにおいて, 2159 cm⁻¹に吸着した CO による吸収バンドを与える Cu⁺ 種は, その 量において銅イオン交換率50%付近までは増加するが、それ以上ではほとんど変わらな い. それに対して、2151 cm⁻¹の吸収バンドを与える種は銅イオン交換率 50%~80%の間 で急激に増加し、さらに交換率を上げても増加し続けることがわかった.また、2135 cm⁻¹ の吸収バンドを与える種の相対量は交換率の増大とともに直線的に増加することもわか

った.

- かった.
- 3.
- t=.
- あることが明らかになった.

さらに、Si/Al比の異なる CuZSM-5 試料中に形成される Cu+ 種の状態について、CO をプ ローブ分子として用いた各種の分光学的測定により検討した結果、以下のように結論するこ とができた.

(2) 異なる2種類のイオン交換サイト上に存在すると考えているCu+種それぞれについてい えば、銅イオン交換率の低い試料 (交換率50%以下の試料中) においては2159 cm⁻¹の吸 収バンドを与える種の相対的な比率が高く、また、銅イオン交換率の高い試料 (交換率 50%以上の試料中)においては2151 cm-1の吸収バンドを与える種の比率が高いことがわ

(3) IR スペクトルと発光スペクトルのデータを比較してみると、銅イオン交換率の変化によ るスペクトルバンドの相対強度の変化が、その傾向において類似していることから、IR スペクトルにおいて不可逆吸着した CO分子の C≡O 伸縮振動として 2159, 2151, およ び2135 cm-1の吸収バンドを与える Cu+種が,発光スペクトルにおいてそれぞれ 20800, 18500,および19600 cm-1の発光バンドを与える Cu+種に対応すると考えられる.した がって、20800 cm⁻¹と18500 cm⁻¹の発光バンドはそれぞれ骨格酸素原子の配位数の異な るイオン交換サイト上のCu+種, すなわち(OL)2Cu+種と (OL)3Cu+種に起因する発光で あると考えることができる.また,19600 cm⁻¹の発光バンドはZSM-5 ゼオライト中の silica-like な性質をもつ表面上に存在する Cu⁺ 種による発光であると考えることができ

(4) ゼオライト中のイオン交換サイトにおけるイオン交換のされやすさの違いは、イオン交 換サイトを酸サイトとして考えた場合,酸強度の違いによるものであることが推測され

(5) 室温における N2吸着に対して有効な吸着サイトとしてはたらく Cu+ 種は O(L)3Cu+ 種で

(1) Si/Al 比が 36.7 の CuZSM-5 試料については、Si/Al 比が 11.9 の CuZSM-5 試料と比較し て、2種類存在するイオン交換サイト上のCu+種のうち、不可逆吸着したCO分子によ る吸収バンドを高波数側に示す銅イオン種が、低波数側に吸収バンドを示す銅イオン種 よりも大きい割合で形成されることがわかった.このことは、Si/Al比が 36.7のCuZSM-5 試料においては銅イオン交換時において、水酸基で架橋された2価の銅イオンのポリ マー種が形成されにくくなるためであると推測できる.また,Si/Al比が100のCuZSM-5 試料においては、ZSM-5 ゼオライトの表面における silica-like な表面の割合が大きくな るために、その表面上に Cu(OH)2状で担持された種として、すなわちゼオライト内にお

ける電荷の補償とは関係ない銅イオン種が多く形成されると考えられる.そして、この ような種が真空熱処理によって還元される場合,1価の銅の酸化物であるCu2Oに似た構 造をもつ種が形成されると推測できる.

CuUSY および CuY 試料について、室温における N2 吸着特性と試料中の Cu+ 種の状態を 比較検討した結果,次のようなことがわかった.

- (1) CuUSY 中の Cu²⁺ 種が 873 K での真空熱処理により 1 価に還元され、そしてその Cu⁺ 種 が室温における N2の吸着サイトであることがわかった.
- (2) CuUSY 中における Cu⁺ 種の状態としては次のように推測できる. すなわち, Y型ゼオ ライトに較べてアルミニウム原子が少なくなった分、CuUSY においては水酸基で架橋 された2価の銅イオンのポリマー状の種が形成されやすくなるが、USY ゼオライト骨格 中のアルミニウム原子の配置が、ZSM-5ゼオライト骨格中の"N2吸着サイトとしての Cu+種を安定に存在させることのできる"配置とは異なるもの、あるいはその配置の比 率が小さいために,量的にみて試料中に存在するすべてのCu+種に対するN2吸着サイト としてのCu+種の割合が小さくなることが推測される.

参考文献

- 1) J. Dedecek and B. Wichterlová, J. Phys. Chem., 98, 5721 (1994). 99, 16327 (1995).
- 889.
- Chem. Phys. Lett., 88, 595 (1982).
- 538 (1985).
- J. Am. Chem. Soc., 109, 6433 (1987). 8) W. F. Murphy, W. Holzer, and H. J. Bernstein, Appl. Spectrosc., 23, 211 (1969). 9) J. Howard and J. M. Nicol, Zeolites, 8, 142 (1988).
- 93, 3417 (1997).
- 11) J. R. Ferraro and W. R. Walker, Inorg. Chem., 4, 1382 (1965).

2) J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, D. Kaucky, and B. Wichterlová, J. Phys. Chem.,

3) M. Anpo, T. Nomura, T. Kitao, E. Giamello, M. Che, and M. A. Fox, Chem. Lett., 1991,

4) N. Negishi, M. Matsuoka, H. Yamashita, and M. Anpo, J. Phys. Chem., 97, 5211 (1993). 5) J. E. Hahn, R. A. Scott, K. O. Hodgson, S. Doniach, S. R. Desjardins, and E. I. Solomon,

6) M. Nomura, A. Kazusaka, N. Kakuta, Y. Ukisu, and K. Miyahara, Chem. Phys. Lett., 122,

7) L.-S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon,

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

6.1 はじめに

銅イオン交換したゼオライトの CuZSM-5 が窒素酸化物 (NOx) の分解反応において高い 活性を示す触媒であること,またその活性サイトが CuZSM-5中の1価の銅イオン種 (Cu* 種) であるらしいことは多くの研究者が認めるところである.¹⁻¹¹⁾ しかし,2価の銅イオン種 (Cu²⁺種)が活性サイトであると考えている研究者もいることを忘れてはならない.¹²⁻¹⁵⁾ さ らに,NOの分解反応においては分解活性サイトとして1価と2価の銅イオン種が両方存在す ることが必要であると主張している研究者もいる.¹⁶⁾ また,Cu⁺種が分解活性サイトである とされている反応においても、その分解反応メカニズムや反応生成物に関しては分解反応条 件の違いによって様々な意見があり、分解反応の詳細に関しては未だ明らかになっていない のが実状である.

一方,本論文の4章および5章において,CuZSM-5の真空熱処理により2価から1価に還 元された銅イオン種には,CO吸着に対して異なる吸着特性を示す種が少なくとも3種類は存 在することを吸着等温線や吸着熱のデータ,さらにIR,XAFS,発光スペクトルなどの分光 学的データに基づいて明らかにしてきた.

このようなことから、これらの Cu⁺ 種のうち、どの種が NOx 分解活性サイトとしてはた らいているのか、あるいは活性サイトとしてはたらかないような種が存在するのかが疑問と なってくる.ここでは、CO 吸着に対して異なる吸着特性を示す 3 種類の Cu⁺ 種について、 室温における NO 吸着特性、NO 分解活性、および反応生成物について調べ、Cu⁺ 種の種類 の違いが与える NO 分解活性の発現および分解のメカニズムへの影響について検討する. さらに、CuZSM-5 中の Cu⁺ 種に与える酸素処理の影響も NOx 分解活性を調べるうえで非

第6章

CuZSM-5 中の NO 分解に 対して活性なサイト

常に興味深い問題である. 触媒反応の条件である高温という条件のもとでは、NOxの分解に ともなって生成するO2が共存した状態におかれるにもかかわらず,触媒活性が維持される.17) したがって、CuZSM-5中の銅イオン種の酸化・還元は、触媒反応のメカニズムを解明するう えで非常に重要なことである. そこで、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と再還元により形成されるCu+種の状態についても考察を加える.

6.2 CuZSM-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

図 6-1 に, 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-156 について, 種々の圧力で NO を吸 着させたときのIRスペクトルを示す.NOの平衡圧が高くなるにしたがい図に示した波数領 域内において数多くの吸収バンドが出現してくることがわかる. これらの吸収バンドはすべ て導入したNO分子,あるいはNO分子の分解により生じた生成物の吸着種に起因するバン ドであると考えられる.

NO ガスの導入量が極めて少ない段階 (平衡圧 1.33 Pa 以下,スペクトル 1) においては, 2295 cm⁻¹と1813 cm⁻¹に鋭い吸収バンドが, さらに1630 cm⁻¹付近にブロードな吸収バンド が出現する. 1813 cm⁻¹の鋭い吸収バンドは Cu⁺種上の mononitrosyl 種の吸収バンドに帰属 される.^{1,18)} 2295 cm⁻¹の吸収バンドは、先に示した CuZSM-5 中の Cu⁺種に可逆吸着した N₂ 分子の N≡N 伸縮振動による吸収バンドと同じ波数に現れている. このような事実から, 導 入したNO分子はCuZSM-5中のCu+種上に吸着されるだけでなく、その分解生成物として のN2分子もCu+種上に可逆吸着されると考えられる.このようなN2分子が存在することは、 吸着平衡にあるガスの質量分析によっても確認されている. 1630 cm⁻¹付近のブロードな吸収 バンドはNO2分子のO-N-O非対称伸縮振動に帰属される.2,19,20)

NO ガスの圧力が高くなるにつれてこれらの吸収バンドの強度は増していき、さらに新た な吸収バンドが2249, 2227, および1906 cm⁻¹にも出現する (平衡圧 66.7 Pa, スペクトル 3). このうち 2249 cm⁻¹ と 2227 cm⁻¹のバンドは Cu²⁺種上に不可逆吸着した N₂O 分子の, また 1906 cm⁻¹ のバンドは Cu²⁺ 種上に不可逆吸着した NO 分子の,いずれも N-O 伸縮振動によ る吸収であると帰属できる.2.3,19,21-25) NO ガスの平衡圧が 1.33 kPa に達すると (スペクトル 5), 2295 cm⁻¹の可逆吸着した N₂分子による吸収バンドは消滅し, 新たに 1824 cm⁻¹と 1734 cm-1に吸収バンドが現れる. これらはそれぞれ Cu+種上の dinitrosyl 種の対称および非対称 伸縮振動による吸収に帰属される.1.18) このとき 2160 cm-1 に非常に弱い吸収バンドも出現 するが、これは吸着した N2O 種に帰属される.26)

このように、NOの平衡圧の変化にともない、NO分子あるいはその分解生成物の吸着に起



図 6-1 CuZSM-5-11.9-156への NO 吸着における IR スペクトル.吸着平衡圧, 1:1.33 Pa 以下: 2:13.3 Pa; 3:66.7 Pa; 4:133 Pa; 5:1.33 kPa. 各スペクトルは、バックグランドとしての 873 K で真空熱処理した試料のスペクトルを差し引いた差スペクトルで示してある。

因する多くの吸収バンドが出現することがわかったが、NO ガスの平衡圧により異なる NO 分解反応が進行していることが示唆される. すなわち, NO ガスの平衡圧が低い場合は mononitrosyl種間でのN₂分子を生成する反応が進行し、NO平衡圧が高くなるとdinitrosyl 種内における N₂O 分子を生成する反応が起こることが推測される.また、NO ガスの平衡圧 が低い場合に出現する2295 cm⁻¹の Cu⁺種上に可逆吸着した N₂分子による吸収バンドが, NO 導入圧が高くなると消滅することからは次のようなことが考えられる.ひとつには、N2分子 の生成をともなう NO の分解反応は、NO ガスの平衡圧が低い場合にのみ進行すること、も うひとつには、NO平衡圧が高くなるとNO分子によりNoの吸着サイトである Cu+ 種がマス

Wavenumber / cm⁻¹





クされてしまう,あるいは Cu+ 種の酸化をともなう NO 分解反応の進行により Cu+種が減少 することが考えられる.

6.2.2 NOの分解反応時における CuZSM-5 中の銅イオン種の価数の変化

図 6-2 に, CuZSM-5-11.9-146 について, NO を吸着させたときの Cu K-edge XANES スペクトルを示す. 低い NO ガスの平衡圧においても, 8.983 keV の Cu⁺ 種の 1s-4p₂遷移に帰属される鋭いピーク²⁷⁾の強度が減少していることがわかる (スペクトル 2). さらに NO の平衡圧が高くなると, 8.983 keV のピークは完全に消滅し, 8.978 keV の Cu²⁺ 種の 1s-3d 遷移に帰属されるピーク^{28,29)}が出現している (スペクトル 4). NO 平衡圧の変化にともなうこれ

らの XANES スペクトルの変化から, CuZSM-5 上での NO 分子の分解反応は Cu⁺ 種の酸化 をともなう反応であることが推測できる.

6.3 CuZSM-5中のNO分解活性サイトとしての1価の銅イオン種

ここでは、NO 分解反応において活性サイトとして作用する CuZSM-5 中の Cu⁺ 種の状態 やはたらきについて検討する.

既に述べたように、CuZSM-5においてはNOガスの平衡圧の違いにより様々な分解反応が 進行している.しかし、ごく低圧のNOガスが存在する場合、すなわち図 6-1 で示したスペ クトルにおいては平衡圧が13.3 Pa以下の場合、N₂分子の生成をともなうNO分解反応が主 として進行しているものと考えられる.NO分解反応サイトおよび反応メカニズムを明らか にする際、分解反応生成物を含めた反応系がシンプルであることが望まれることから、NO ガスの平衡圧の低い上記の条件がこの場合妥当であると考えた.

また、N2吸着サイトであるCu⁺種をスペキュレーションする際に用いた手法、すなわち、 3 種類の CO 不可逆吸着種についてその脱離温度が異なることを利用して特定の Cu⁺ 種のみ を CuZSM-5 表面上に露出させて吸着特性を調べる方法が、この場合においても有効である と考えられる. さらに、NO分解反応における生成物である N2分子については、吸着時の IR 吸収バンドによりその存在を確認できるという利点がある. 前述したように、CuZSM-5 中に存在する 3 種類の Cu⁺ 種のうち、2 種類が ZSM-5 ゼオラ イト中のイオン交換サイト上の種であり、もう 1 種類は ZSM-5 ゼオライト表面上の silica-like な性質をもつ表面上に存在する種であると考えられる. 一方において、CuZSM-5 はシリカ上 に銅イオンを担持したものよりも非常に高い NOx 分解活性を有することが知られている. し たがって、CuZSM-5において高い NOx 分解活性を示すサイトはイオン交換サイト上の Cu⁺ 種であることが予想できる. よってここでは、CuZSM-5 中に存在する 2 種類のイオン交換サ イト上の Cu⁺種(それぞれ 2159 cm⁻¹と 2151 cm⁻¹に不可逆吸着した CO分子による IR 吸収バ ンドを示す)について、NOの分解反応においてこれらの銅イオン種が果たす役割について検 討する.

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

873 Kで真空熱処理した CuZSM-5-11.9-156 に,予め CO を不可逆吸着させることによっ て試料中に存在する Cu⁺ 種をすべてマスクしておいたものについて,順次温度を上げて真空 引きし,その都度 13.3 Pa の NO 平衡圧において測定した IR スペクトルを図 6-3 に示す. CO



Wavenumber / cm⁻¹

図 6-3 予め CO を不可逆吸着させて吸着サイトをマスクした CuZSM-5-11.9-156 への NO 吸着 (平 衛圧: 13.3 Pa) における IR ベクトル. 試料の真空熱処理温度: 873 K; CO 吸着後の真空引 き温度, 1:473 K; 2:523 K; 3:573 K. 各スペクトルは, 873 K で熱処理した試料について のスペクトルとの差をとって示してある.

吸着後 473 K で真空引きした CuZSM-5 では, IR 吸収を 2151 cm⁻¹に与えるような吸着 CO 種の吸着サイトとなっている Cu+種は表面にほぼ露出しているが, 2159 cm-1に吸収バンドを 示す吸着種の吸着サイトとなっている種は不可逆吸着した CO 分子によってマスクされた状 態にある.このような表面にNOを吸着させると、Cu+種上のmononitrosyl種に帰属される 1813 cm⁻¹の吸収バンドは現れるが、NOが分解して生成した N2が Cu⁺ 種上に吸着して示す 2295 cm⁻¹の吸収バンドは現れていない (スペクトル 1). 523 K で真空引きした試料では, 2159 cm⁻¹に IR バンドを示す吸着 CO 種の吸着サイトである Cu⁺ 種の一部が表面に露出され た状態にあり、これにさらにNOを吸着させると、2295 cm-1に吸収バンドが出現する (スペ

クトル 2). 真空引き温度を 573 K に上げて, Cu+ 種がすべて露出した状態にある試料におい ても同様である (スペクトル 3). 一方, 1813 cm⁻¹の吸収バンドは, 試料の真空引き温度の上 昇につれてその強度を増しており、CO分子の脱離によってフリーになった Cu+種が今度は NOに対する吸着サイトとしてはたらいていることを示している. 以上の結果から、次のような二つの可能性を考えることができる. すなわち, NO 分解に おいては、CuZSM-5中の2種類のイオン交換サイト上のCu+種のうち、CO不可逆吸着種に よる吸収バンドを2159 cm⁻¹に示す種のみが活性サイトとしてはたらくことか,または,異な るイオン交換サイトにある Cu+種が対となって活性サイトとしてはたらく、ということであ 3

6.3.2 Si/AI比の異なる CuZSM-5 についての NO 分解活性の比較

つぎに、前項で示した二つの推測について詳しく検討してみる. Si/Al 比の高い CuZSM-5 試料では、2 種類のイオン交換サイト上の Cu+ 種のうち、2151 cm-1 に IR 吸収バンドを与える吸着 CO 種の吸着サイトとなっている種の量が非常に少ないか、あ るいはほとんどゼロに近いことは既に述べた.したがって,NO分解活性の発現に関する上 記の二つの推測をSi/Al比の高いCuZSM-5 試料に当てはめてみれば、次のようなことがいえ る. 2種類のイオン交換サイト上のCu⁺種のうち, 2159 cm⁻¹に吸収バンドを示す吸着CO種 の吸着サイトである種のみが活性サイトとしてはたらくのであれば、その試料は高い NO 分 解活性を示し、2種類のイオン交換サイト上の Cu+種が対となって活性サイトとしてはたら くのであれば、その試料はほとんど活性を示さないことになる.

そこで、Si/Al比の異なるCuZSM-5 試料についてのNO分解活性について検討してみる. 図 6-4 および図 6-5 に、873 K で真空熱処理した CuZSM-5-36.7-91 および CuZSM-5-100-125 について、種々の平衡圧でNOガスに接触させたときのIRスペクトルを示す。いず れの試料についても、Cu⁺種上の mononitrosyl 種に帰属される 1811 cm⁻¹の鋭い吸収バンド、 そしてNOの平衡圧が高い場合にはCu+種上の dinitrosyl 種の対称および非対称伸縮振動に 帰属される1826 cm-1と1734 cm-1の吸収バンドがそれぞれ出現している.しかし、N2の存在 を示す2295 cm⁻¹の吸収バンドは全く現れていない.さらにNOの平衡圧の高い場合に出現す る N₂O あるいは NO₂等の吸着種による 2249 cm⁻¹および 1630 cm⁻¹の吸収バンドの強度は Si/Al 比が 11.9の試料と比較して弱いこともわかる.

これらの結果は, Si/Al 比の高い CuZSM-5 試料は Si/Al 比の低い CuZSM-5 試料と比較して 低い NO 分解活性しかもたないことを示すものであり、前述の二つの推測のうち、2 種類の イオン交換サイト上のCu+種が対となってNO活性サイトとしてはたらく可能性を示唆する ものである.



 (左)図6-4 NOと吸着平衡にある CuZSM-5-36.7-91のIR スペクトル (各スペクトルは、873 Kで 真空熱処理した試料のスペクトルをバックグランドとして、これとの差をとって示して ある). NOの平衡圧、1:13.3 Pa以下; 2:40 Pa; 3:80 Pa; 4:160 Pa; 5:600 Pa; 6:1.40 kPa.

 (右)図6-5 NOと吸着平衡にあるCuZSM-5-100-125のIRスペクトル(各スペクトルは、873 Kで 真空熱処理した試料のスペクトルをバックグランドとして、これとの差をとって示して ある). NOの平衡圧、1:13.3 Pa以下; 2:26.7 Pa; 3:66.7 Pa; 4:147 Pa; 5:653 Pa; 6:1.39 kPa; 7:12.2 kPa.

6.3.3 NO分解活性の銅イオン交換率に対する依存性

つぎに、CuZSM-5 試料中に存在する、異なる吸着特性を有する Cu+ 種の量が銅イオン交換率によってどのように変化するかについて、またそれと NO 分解活性との関係について検

討する.

まず、CuZSM-5 試料の銅イオン交換率の違いによって NO分解活性がどう変わるかについ て調べてみる. 873 Kで真空熱処理した CuZSM-5-11.9-36 および CuZSM-5-11.9-83 につい て、種々の平衡圧で NO ガスに接触させたときの IR スペクトルをそれぞれ図 6-6 および図 6-7 に示す. これらの図より、試料の銅イオン交換率が異なると、出現する NO あるいは NO の分解反応生成物の吸着種に起因する吸収バンドについてそれぞれの強度がかなり異なって いることがわかる. また、低圧で NO と吸着平衡にある試料について観測される 2295 cm⁻¹ の吸着した N₂種による吸収バンドについてみると、そのバンド強度は銅イオン交換率が高い CuZSM-5-11.9-83 において強いことがわかる (図 6-6 および図 6-7におけるスペクトル 1, 2). さらに銅イオン交換率の高い CuZSM-5-11.9-156 についての結果 (図 6-1) と比較すると、 CuZSM-5-11.9-83 と CuZSM-5-11.9-156 とではほとんど差が見られないこともわかる. これ らの結果から、CuZSM-5 の示す N₂生成をともなう NO 分解活性は試料の銅イオン交換率に 依存するが、交換率がある程度高くなると、活性は交換率にほとんど依存しなくなることが 明らかになった.

このことに関連して、Campa らは CuZSM-5 試料において、銅イオン交換率が 80%から 100%の試料で NO 分解活性は最も高くなり、100%以上の試料、すなわち過剰に銅イオン交 換された試料においては特に高い NO 分解活性は認められなかったと報告している.³⁰⁾ NO 分解における活性サイトとして考えられる CuZSM-5 中の Cu⁺ 種の量は、試料の銅イオン交 換率の上昇にともない増加することは既に明らかにされている.よって、本研究の結果は、 NO 分解活性サイトに関する前述の二つの推測の妥当性を確認するものである. また CuZSM-5-11.9-36 については、N₂O 吸着種 (2243 cm⁻¹) および Cu²⁺ 種上の NO 吸着 種 (1905 cm⁻¹) に帰属できる吸収バンドの強度が非常に強いことがわかる (図 6-6).このこ とは、低交換率の CuZSM-5 試料においては NO の圧力が高い場合銅イオン種の酸化と N₂O 生成をともなう NO 分解反応が優先的に進行していることを示唆している.

銅イオン交換率の変化による, CO 分子との相互作用の強さの異なる3種類の Cu⁺種の相対量の変化は,図5-4において IR 吸収バンドの相対強度の変化として既に示したとおりである.ここでは,それらの銅イオン種の相対量の変化と,前述の二つの推測に沿った NO 分解活性との関連について考察を加える.

不可逆吸着した CO種 (2159 cm⁻¹に IR 吸収バンドを示す) に対する吸着サイトとして作用 する Cu⁺ 種のみが活性サイトとしてはたらくのであれば, NO 分解活性の変化は, 銅イオン 交換率の変化に対して, 2159 cm⁻¹の IR バンドの相対強度の変化と同様の挙動を示すはずで ある. これに対して, 2 種類のイオン交換サイト上の Cu⁺ 種が対となって活性サイトとして はたらくのであれば, NO 分解活性は, 銅イオン交換率の変化に対する 2159 cm⁻¹および 2151 cm⁻¹の IR バンドの相対強度の変化において, その強度の小さい方に依存した挙動を示すこと



 (左) 図6-6 NOと吸着平衡にある CuZSM-5-11.9-36のIR スペクトル(各スペクトルは、873 Kで 真空熱処理した試料のスペクトルをバックグランドとして、これとの差をとって示して ある). NOの平衡圧、1:1.33 Pa以下; 2:13.3 Pa; 3:133 Pa; 4:1.33 kPa.

 (右) 図 6-7 NOと吸着平衡にある CuZSM-5-11.9-83のIR スペクトル (各スペクトルは、873 Kで 真空熱処理した試料のスペクトルをバックグランドとして、これとの差をとって示して ある). NOの平衡圧、1:1.33 Pa以下; 2:133 Pa; 3:667 Pa; 4:1.33 kPa.

になる.

図 6-8 に、図 5-4 で示した銅イオン交換率の変化に対する IR 吸収バンド (C=O 伸縮振動 に帰属されるバンド)の相対面積強度の変化のうち 2159 cm⁻¹および 2151 cm⁻¹の吸収バンド についてのものと、Iwamoto ら¹⁷⁾による CuZSM-5 についての銅イオン交換率に対する NO



図 6-8 CuZSM-5 について、IR 吸収バンド (C=O 伸縮振動に帰属されるバンド)の相対面積強度比および NO から N₂と O₂への転化率と銅イオン交換率との関係. ■: IR バンド 2135 cm⁻¹;
●: IR バンド 2151 cm⁻¹; ○: IR バンド 2159 cm⁻¹; 太い実線: 2159 cm⁻¹と 2151 cm⁻¹の IR バンドで、その相対強度の小さい方を結んだもの; 点線: Iwamoto らによる NO から N₂と O₂への転化率の変化.

から N₂ と O₂への転化率の変化についてのデータを示す. この図において, 銅イオン交換率 の変化に対する IR 吸収バンドの相対面積強度の変化における 2159 cm⁻¹ と 2151 cm⁻¹ のバン ドのうちで相対強度の小さい方を結んでできた曲線と, Iwamoto らの提示した NO から N₂ と O₂への転化率と銅イオン交換率との関係を表す曲線とが,若干のずれはあるものの,類似 していることはたいへん興味深い. これらのデータの比較により,前述の二つの推測のうち, 2 種類のイオン交換サイト上の Cu⁺ 種が対となって NO 活性サイトとしてはたらくという説 の方が確かなようであり,これはまた先に示した Si/Al 比の異なる CuZSM-5 試料を用いた実 験結果とも矛盾はしていない. したがって, CuZSM-5 を用いた NO の分解反応においては, 吸着特性の異なる,2 種類のイオン交換サイト上の Cu⁺ 種,すなわち O_{(L)2}Cu⁺ 種と O_{(L)3}Cu⁺ 種が対となって NOの分解反応における活性サイトとしてはたらくと考えるのが妥当である. また Kuroda らによって,³¹⁾ ヘキサフルオロアセチルアセトナート銅(II)錯体を用いたプロ トン型 ZSM-5 ゼオライトの銅イオン交換により,2159 cm⁻¹に吸収バンドを示すような CO 吸着種の吸着サイトである Cu⁺ 種のみが試料中に存在する, すなわちイオン交換サイトに関 して選択的に銅イオン交換した CuZSM-5 試料を調製できることが報告されている. また, このようにして調製された CuZSM-5 は, № 生成をともなう NO 分解反応において活性を示 さないことも報告されている.³²⁾ 本研究で得られた結果もこれらの報告と矛盾するものでは ない.

さらに、N₂生成をともなう NO 分解反応は mononitrosyl 種間における反応であることが すでに示されており、このことを考慮するならば、O_{(L)2}Cu⁺種と O_{(L)3}Cu⁺種は比較的近い位 置に存在していなければならないと考えられる. Lamberti ら³³⁾は CuZSM-5 中の Cu⁺種に ついて、ゼオライトポアー内における配置に対してモデルを示しているが、そのモデルは本 研究で示した考えに比較的近いものである. しかしながら、対になった Cu⁺種の存在を示す 決定的な証拠は未だ得られておらず、この点は今後さらに検討する必要がある.

6.4 酸素処理後の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

CuZSM-5の有する高いNO_x分解活性は,酸素(O₂)や水蒸気(H₂O)の存在によって影響 を受けることが知られている.³⁴⁾ これは,O₂や H₂O が存在すると,活性サイトであると考 えられている Cu⁺種の酸化状態が変化するためであると考えられている.しかし,触媒反応 の条件である高温のもとでは,NO_x分解にともなって生成するO₂が共存した状態におかれる にもかかわらず,その活性は維持される.¹⁷⁾ したがって,CuZSM-5中の銅イオン種の酸化・ 還元状態を知ることは,触媒反応のメカニズムを解明するうえで極めて有益なことである. 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・還元状態について調べてい るが,それらの見解は必ずしも一致しておらず,様々な酸化-還元メカニズムと銅イオン種 のモデルが提示されている.^{4,5,16,19,35-40)}

このような見解の相違は、測定時における銅イオン交換ゼオライト試料の処理条件(処理 温度や雰囲気など)が研究者によって微妙に異なっていることによるのかもしれない. 言い 換えれば、銅イオン交換ゼオライトにおける銅イオンの酸化-還元メカニズムや形成される 銅イオン種の状態は、試料の処理条件のわずかな違いにも極めて敏感に対応して変化すると 考えられる. また、NOx分解反応のメカニズムを明らかにするうえで、前述したように分解 反応中に生成するO2が銅イオン種の状態に及ぼす影響を知る必要もある.

そこで、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を 明らかにするとともに、酸素処理後の再還元により形成される Cu+ 種についてのキャラクタ リゼーションを行った.



THOUT

図 6-9 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 について,酸素処理後 300~873 K の各温度で 真空引きした試料の Cu K-edge XANES スペクトル. 1:300 K; 2: 373 K; 3: 473 K; 4: 573 K; 5: 673 K; 6: 773 K; 7: 873 K.

6.4.1 酸素処理後の真空熱処理過程にお による検討

図 6-9 に,873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 について,酸素処理後に300 K から873 K までの各温度で真空引きした試料の Cu K-edge XANES スペクトルを示す.873 K での真空熱処理後に酸素処理を行い,300 K で真空引きした試料においては,Cu⁺種の1s-4p 遷移に帰属できる 8.983 および 8.993 keV のピークはほぼ消滅し,8.978 keV の Cu²⁺種の1s-3d 遷移に帰属できるピークが観測される (スペクトル1).すなわち,酸素処理により Cu⁺

Photon energy / keV

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



図 6-10 CuZSM-5-11.9-181 について,全銅イオン種中の1価の銅イオン種の割合の真空熱処理温度による変化. ●:酸素処理後の再真空熱処理過程;○:真空熱処理過程(表 3-2 より).

種が酸化されて Cu²⁺ 種になったことを表している.真空引きの温度を上げていき,573 Kで 真空引きしたものでは再び 8.983 keV のピークが現れはじめる (スペクトル 4). そして真空 引き温度の上昇とともにこのピークは強度を増していき,8.993 keV のピークも観測される ようになる.

これらの結果は、873 K での真空熱処理により形成した CuZSM-5-11.9-181 中の Cu⁺ 種は 酸素処理により酸化されて 2 価となるが、その後再び真空熱処理を行うことで 1 価に還元さ れることを示すものである.

6.4.2 酸素処理後の真空熱処理による再還元過程

Cu K-edge XANES スペクトルから CuZSM-5 試料中の Cu⁺ 種の定量が可能であることは 既に述べた.そこで,この方法を用いて,酸素処理およびその後の再真空熱処理過程が及ぼ す試料中の Cu⁺ 種の量への影響について検討した.

873 Kで真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 について, 試料中のトータルの銅イオン種に 対して占める Cu⁺種の割合が酸素処理後の真空引き (再真空熱処理) 温度によってどう変化 するかを示したものが図 6-10 である. ここには, 試料の前処理段階である真空熱処理過程に おける変化 (表 3-2) も併せて図示してある. 873 Kで真空熱処理した後, 酸素処理を行い, さらに 300 K で真空引きした試料においては, 試料中の全銅イオン種に対する Cu⁺ 種の割合 は 24%となり, 酸素処理により Cu⁺ 種の割合が低下することがわかる. その後再真空熱処理 温度が高くなるにつれ, Cu⁺ 種の割合は大きくなっていき, 873 K で再真空熱処理した試料 においては, 酸素処理前における値である 70%に到達する. これらのことは, 873 K で前処理した CuZSM-5 試料中の Cu⁺ 種は, 酸素処理により酸化 されて Cu²⁺ 種となるが, その後 873 K で真空引きすることでほぼ完全に1価に再還元される ことを示している. すなわち, CuZSM-5 試料中の銅イオン種の酸素処理による価数の変化は, 873 K での再真空熱処理に対して可逆的であることを示している.

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 つぎに,酸素処理後の再真空熱処理過程における CuZSM-5 中の銅イオン種の構造の変化

つぎに、酸素処理後の再真空熱処理過れ について、EXAFSデータから検討する.

図 6-11 に、873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-181 について、酸素処理後に 300~873 K の間の種々の温度で真空引きした試料について測定した 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。873 K での真空熱処理後に酸素処理を行い、さらに 300 K で真空熱処理した試料においては、2.37 Åの距離に新たなバンドが出現する (スペク トル 1).参照試料 (図 3-3) と比較したバンドの位置、および酸素処理後の CuZSM-5-11.9-181 中の大半の銅イオン種が 2 価で存在していること (図 6-10 参照)を考慮すると、このバ ンドは 2 価の銅の酸化物である CuO状の構造をもつ銅イオン種に起因するバンドであると考 えられる.よって、真空熱処理による還元で形成された Cu+ 種は、その後の酸素処理により 酸化されて 2 価になり、CuO 状の構造をもつようになったと解釈できる.

573 Kまでの真空引きではスペクトルにほとんど変化は見られないが、それ以上の温度になると、真空引き温度の上昇にともない CuO 状の構造をもつ銅イオン種に起因するバンドの強度が低下する.そして 873 K で真空引きした試料においてはこのバンドも消失し、酸素処理前とほぼ同じスペクトルパターンを与えている.

これらの XAFS 測定の結果からは,酸素処理後の試料を再び 873 K で真空引きすることに よって,試料中の銅イオン種の酸化状態とその構造が酸素処理前の状態に戻ることが示唆さ れた.さらに,ここまでに述べてきた結果から,873 K での真空熱処理による還元で形成さ れた CuZSM-5 中の Cu⁺種は,その後の酸素処理による酸化で2 価の CuO 状の構造をもつ銅 イオン種に変わるが,再び 873 K で真空熱処理することで完全に1 価の状態に再還元 (厳密 には,酸素処理前のレベルまでで,トータルの銅イオン種の約 70%) されることが示唆され た.

また、NOx分解反応における触媒活性が高温においても維持されるのは、ここで示したような銅イオン種の酸化-還元サイクルにより、活性サイトとしてはたらくCu⁺種が常に存在

137



図 6-11 酸素処理した CuZSM-5-11.9-181 について得られた 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). 試料は873 K で真空熱処理した後酸素処理 し, その後種々の温度で真空引きした. 1:300 K; 2:373 K; 3:473 K; 4:573 K; 5:673 K; 6: 773 K; 7: 873 K.

するためであるという解釈ができる.

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の吸着量による

検討

上述したように、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 態について、その価数と構造が変化することが明らかにされた.しかし、図 6-10 からもわか るように,真空熱処理過程と酸素処理後の再真空熱処理過程においては,処理温度に対する



図 6-12 真空熱処理 (873 K),酸素処理,再真空熱処理 (873 K)を連続的に施した ●: 一次吸着; ○: 二次吸着.

Cu+種の割合の変化はその傾向において異なっている.このことは、それぞれの処理におい て異なる還元過程をたどって Cu+種が形成されていることを推測させるものである.したが って,それぞれの還元過程を経て形成された Cu+種が,それらの有する吸着特性まで含めて, すべてにおいて完全に同じものであるとは、ここまでの結果からは断言できない.

図 6-12 に, 予め 873 K で真空熱処理した後酸素処理し, さらに 873 K で真空引きした CuZSM-5-11.9-146 について、301 Kで測定した一次および二次の CO 吸着等温線を示す. 吸着等温線の形は酸素処理を行う前の試料について見られたのと同様に(図 4-7 参照),一次 吸着,二次吸着共にラングミュアー型であり,単分子層吸着量は一次と二次でそれぞれ24.5、 12.5 cm³ (S.T.P.) g⁻¹と求まった. したがって,不可逆吸着量は 12.0 cm³ (S.T.P.) g⁻¹となる. COの不可逆吸着量が試料中の Cu+種の量とみなすことができることは既に述べていること であるが、この量が酸素処理前後の試料についてほぼ一致したことは [酸素処理前、すなわ ち873 K で真空熱処理した試料については12.5 cm³ (S.T.P.) g⁻¹], これらの試料中に存在する Cu+種の量が等しいことを示している.また、すべての銅イオンの個数に対する不可逆吸着 した CO 分子の個数の比率はどちらの試料の場合においても約 0.7 であった. これらは XANES データから得られた結果とも一致するものである (図 6-10).

CuZSM-5-11.9-146 について、301 K で測定した一次および二次の CO 吸着等温線.



図 6-13 真空熱処理 (873 K),酸素処理,再真空熱処理 (873 K), CO 吸着 (300 K),真空引き (300 K)の各過程を順次経た CuZSM-5-11.9-147 についての CO の昇温脱離曲線.図中点線 で示したものは、ガウス曲線を用いての波形解析の結果である.

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

CO吸着に及ぼす酸素処理の影響をみるために、CuZSM-5-11.9-147について、予め873K で真空熱処理した後酸素処理を行い、その後再び873Kで真空引きし、さらに300KでCO を吸着させ、ついで300Kで真空引きしたものについて、COの昇温脱離測定を行った、そ の結果を図6-13に示す.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.この脱離 曲線から得られるCOの脱離量のトータルは12.3 cm³g⁻¹となり、吸着等温線(図6-12)から 求めた COの不可逆吸着量(12.5 cm³g⁻¹)とほぼ一致する.

脱離曲線をガウシアン曲線を用いて波形分離したところ、410、540、および640Kを頂点とする曲線で表される三つの成分からなっていることがわかった.これは既に述べたことと一致して、脱離温度の異なる不可逆吸着した CO種、言い換えれば、CO との相互作用の強さの異なる Cu⁺ 種が3種類存在することを示している.ここで、それぞれの成分の面積の比を

とってみると、低温で脱離する成分から高温で脱離する成分にかけて、873 Kで真空熱処理 した試料では2:3:1であったのが(図4-9)、酸素処理後再び873 Kで真空引きした試料で は1:1:1.2となった.このことは、後者の試料においても前者の試料と同様に、COとの相 互作用の強さの異なる Cu⁺種が3種類存在するが、それらの存在比は異なることを表してい る.すなわち、酸素処理後再び873 Kで真空引きした試料においては873 Kで真空引きした 試料と比較して、3種類の銅イオン種のうち COと強く相互作用する2種類の種(540 K およ び640 Kを頂点とする脱離曲線で表される成分)の数が少なく、相互作用の最も弱い種(410 Kを頂点とする脱離曲線で表される成分)の数が多いことがわかる.

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

CuZSM-5-11.9-146について,酸素処理の有無によるCO吸着の違いをIRスペクトルでみたものを図6-14に示す.873 Kで真空引きした試料について見られる2155 cm⁻¹を中心とする吸収バンドは,ガウス曲線を用いたフィッティングを行い波形解析することで2159,2151,および2135 cm⁻¹の吸収バンドに分離されることは既に示したとおりであり(図4-18),それぞれの吸収バンドの帰属は前述したとおりである.

酸素処理後再び873 Kで真空引きした試料における2155 cm⁻¹を中心とする吸収バンドに ついても同様の波数をもつ吸収バンドに分離される.ここで,COの脱離挙動(図 6-13),そ して4章で述べた不可逆吸着したCO種の示すIR吸収バンドの波数と吸着における相互作用 の強さとの関係を考慮すると、次のような結論を得ることができる.すなわち,silica-likeな 性質をもつ表面部分に存在するCu⁺種上に不可逆吸着したCO分子は、IRスペクトルにおい て2135 cm⁻¹に吸収バンドを示し、また、COの脱離曲線においては410 K付近に脱離ピーク を示す.3 個のゼオライト骨格酸素が配位したイオン交換サイトにあるCu⁺種上に不可逆吸 着したCO分子は、2151 cm⁻¹にIR吸収バンドを示し、540 K付近に脱離ピークをもつ.そ して、2 個のゼオライト骨格酸素が配位したイオン交換サイトにあるCu⁺種上に不可逆吸着 したCO分子は、2159 cm⁻¹にIR吸収バンド、640 K付近に脱離ピークをもつ.

ここで、前記の両試料における Cu⁺ 種の数についてみてみると、酸素処理後再び 873 Kで 真空引きした試料においては、873 Kで真空熱処理した試料と比較して、2 個あるいは 3 個の ゼオライト骨格酸素が配位したイオン交換サイトにある Cu⁺ 種の数が少なく、その分、 silica-like な性質をもつ表面部分に存在する Cu⁺ 種が多いことがわかった.これは、873 Kで 真空熱処理した CuZSM-5 中に存在していたイオン交換サイト上の Cu⁺ 種の一部が、酸素処 理後の 873 K での再真空熱処理により silica-like な性質をもつ表面部分に担持された状態に 変化したことを示すものである.



図 6-14 CuZSM-5-11.9-146 への CO 吸着について、酸素処理の有無による IR スペクトルの変化. 873 K で真空熱処理した試料 (a) および 873 K で真空熱処理後酸素処理し,再び 873 K で真空引きした試料 (b) に CO を吸着させ、その後 300 K で真空引きした後、IR スペクト ルを測定した.

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

上述のように、酸素処理により CuZSM-5 中のイオン交換サイト上の Cu+種の一部が silica-like な性質をもつ表面上の Cu⁺種に変化することが示唆されたが、このような酸素処 理前後における Cu+種の状態の変化は、CuZSM-5の示す NO 分解活性にも影響を及ぼすこ とが予想できる.

酸素処理の前後において Cu⁺種の量が変化しなかったにもかかわらず, NO 分解における 活性サイトとして考えているイオン交換サイト上のCu+種の, すべてのCu+種に対する割合 が低下したことから,酸素処理後の試料においては試料あたり(単位重量あたり)の分解活性 も低下することが推測される.そこで,酸素処理前後において CuZSM-5 の示す NO 分解活 性を比較してみることにする.

図 6-15 に, 873 K での真空熱処理後,酸素処理した後に再び 873 K で真空引きした CuZSM-5-11.9-153 について, NO 導入の前後に測定した IR スペクトルを示す.酸素処理後 に再び873Kで真空引きした試料においても,酸素処理前の試料(図6-1)と同様に2295 cm-1



図 6-15 酸素処理後に再び 873 K で真空引きした CuZSM-5-11.9-153 についての, NO 導入の前後 における IR スペクトル. 1: NO 導入前; 2: NO 導入後 (平衡圧 13.3 Pa).

と1813 cm⁻¹に鋭い吸収バンドが出現した.これより,酸素処理した CuZSM-5 試料において も, NO 分子はそのままの形で Cu+種上に吸着されるとともに, NO 分子の分解によって生 成された N2分子も Cu+ 種上に可逆吸着されていることがわかる.しかし、このスペクトルか らは酸素処理前の試料とのNO分解活性の違いを比較することは難しい.

これらのスペクトルは、試料上でNOの分解反応がかなり進行していると考えられる条件、 すなわちNOガス導入から時間がかなり経過した後に測定したものである。また、2295 cm-1 に出現する吸着した N2種による吸収バンドの強度を分解反応の進行の目安とする場合, 吸着 サイトである Cu+ 種の量の, すべての Cu+種に対する割合が, 酸素処理の前後において変化 していると考えられる.このようなことから、ここで分解活性の違いを議論することはでき ない.

そこで、それぞれの試料について、NO導入からの時間の経過による2295 cm⁻¹のバンド強

Wavenumber / cm⁻¹



図 6-16 CuZSM-5-11.9-153 について,873 Kで真空熱処理した後(a),その後酸素処理してから 再び873 Kで真空引きした後(b)にNOを加えたときの,NO導入時からの時間経過にと もなう IR スペクトルの変化. a における時間経過, 実線: 6 min; 破線: 9 min; 点線: 11 min: 一点鎖線: 18 min: 二点鎖線: 30 min. b における時間経過, 実線: 5 min; 破線: 7 min; 点線: 10 min; 一点鎖線: 15 min; 二点鎖線: 32 min.

度の変化する様子を調べその違いで比較することにする.図 6-16 に、CuZSM-5-11.9-153 に ついて、873 Kで真空熱処理した後、およびその後酸素処理してから再び873 Kで真空引き した後の試料にNOを加え、NO導入時からの時間経過にともなう 2295 cm⁻¹の IR 吸収バン ドの強度の変化を示す.873Kで真空熱処理した試料においては、2295 cm⁻¹の吸収バンドの 強度は NO 導入後の時間の経過に対してほとんど変化が見られない. これに対して,酸素処 理後に再び873Kで真空引きした試料においては、2295 cm⁻¹の吸収バンドの強度はNO導入 後時間が経過するにつれて徐々に強くなっていくことがわかる.これらの結果は,873 K で 真空熱処理した試料においてはNO 導入後の早い段階でNO 分解反応がかなり進行している のに対して、酸素処理後に再び873 Kで真空引きした試料においては NO 導入後、時間の経 過にともない徐々に NO の分解反応が進行していることを示唆している.よって, NO の分 解反応における触媒活性は、試料の酸素処理によって低下すると結論できる.

6.5 まとめ

次のように結論することができる.

- られる Cu+種の酸化をともなう反応であることが推測できる.

また、CuZSM-5 中の NO 分解反応における活性サイトとしての Cu+ 種の状態について、 次のような結論を導くことができる.

- 解できる.

さらに、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の変化。 そして再還元により形成された Cu+種の状態について、次のようなことがわかった。

- れた.

873Kで真空熱処理したCuZSM-5における室温でのNOの吸着および分解反応について、

(1) 真空熱処理後のCuZSM-5に室温でNOガスを加えると、NO分子は真空熱処理により 形成された Cu+種上に吸着され、そして分解されることがわかった.また、導入した NO ガスの圧力の違いにより、異なるタイプのNO 分解反応が進行していることがわ かった. すなわち, NOガスの導入圧が低い場合はN2分子を生成する反応が進行し、 NOガスの導入圧が高くなるとN2O分子を生成する反応が起こることが示唆された.

(2) CuZSM-5上でのNOの分解反応は、NO分子の吸着および分解活性サイトであると考え

(1) CuZSM-5上で起こる NOの分解反応においては、ゼオライト骨格酸素原子の配位数とそ の吸着特性が異なる2種類のイオン交換サイト上のCu+種、すなわちOu2Cu+種と O(L)3Cu+種とが対になって活性サイトとして作用していると考えられる.

(2) 真空熱処理による還元で形成された CuZSM-5 中の Cu+ 種は,比較的近い位置に2個対 になって存在し、これがNOx分解反応における活性サイトとしてはたらいていることで、 CuZSM-5が他の銅イオン交換ゼオライトと比較して高いNOx分解活性を示す理由も理

(1) 873 K で真空熱処理した CuZSM-5 中の Cu⁺ 種は酸素処理によって酸化されて Cu²⁺ 種と なるが、その後873Kで再び真空引きすることでほぼ完全に(酸素処理前のレベルまで) 1価に再還元されることがわかった. すなわち, CuZSM-5中の銅イオンの酸素処理によ る価数の変化は、873Kでの再真空熱処理に対して定量的(可逆的)であることが示唆さ

(2) 酸素処理後に再真空熱処理した CuZSM-5 中に存在する Cu⁺ 種の状態は、酸素処理前の 状態と較べてその配位状態および吸着特性が異なることがわかった. すなわち、イオン 交換サイト上のCu⁺種の一部が,ZSM-5ゼオライトのsilica-likeな性質をもつ表面部分 に担持された状態に変化することが示唆された.

(3) 室温でのN2生成をともなうNOの分解反応において触媒活性を有するCuZSM-5は,酸 素処理後に再真空熱処理することによって、その活性を低下させることがわかった.こ れは、活性サイトと考えられるイオン交換サイト上のCu+種の量の、すべてのCu+種の 量に対する割合が,酸素処理と再真空熱処理によって低下したためであると結論できる.

参考文献

- 1) M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W. -X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, and S. Kagawa, J. Phys. Chem., 96, 9360 (1992). 2) A. W. Aylor, S. C. Larsen, J. A. Reimer, and A. T. Bell, J. Catal., 157, 592 (1995). 3) J. Wang, N. Mizuno, and M. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 947 (1998). 4) M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita, E. Giamello, C. Morterra, M. Che, 845 (1996). 6) K. Ebitani, M. Morokuma, J. -H. Kim, and A. Morikawa, J. Catal., 141, 725 (1993). 7) D. -J. Liu and H. J. Robota, Catal. Lett., 21, 291 (1993). 8) Z. Chajar, M. Primet, H. Praliand, M. Chevrier, C. Gauthier, and F. Mathis, Appl. Catal. B, 4, 199 (1994).
- 9) C. Marquez-Alvarez, G. S. McDougall, A. Guerrero-Ruiz, and I. Rodriguez-Ramos, Appl. Surf. Sci., 78, 477 (1994).
- 10) J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, D. Kancky, and B. Wichterlova, J. Phys. Chem., 99, 16327 (1995).
- 11) Z. Sojka, M. Che, and E. Giamello, J. Phys. Chem. B, 101, 4831 (1997).
- 12) M. Shelef, Catal. Lett., 15, 305 (1992).
- 13) M. Shelef, Chem. Rev., 95, 209 (1995).
- 14) T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba, and T. Yashima, J. Catal., 148, 427 (1994).
- 15) C. Marquez-Alvarez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, G. L. Haller, and M. Fernandez-Garcia, J. Am. Chem. Soc., 119, 2905 (1997).
- 16) 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).
- 18) J. Valyon and W. K. Hall, J. Phys. Chem., 97, 1204 (1993).
- 19) T. Pieplu, F. Poignant, A. Vallet, J. Saussey, J. C. Lavalley, and J. Mabilon, Stud. Surf. Sci. Catal., 96, 619 (1995).
- 20) T. Komatsu, T. Ogawa, and T. Yashima, J. Phys. Chem., 99, 13053 (1995).
- 21) C. -C. Chao and J. H. Lunsford, J. Am. Chem. Soc., 93, 71 (1971).

H. H. Patterson, S. Webber, S. Ouellette, and M. A. Fox, J. Phys. Chem., 98, 5744 (1994). 5) T. Beutel, J. Sarkany, G. -D. Lei, J. Y. Yan, and W. M. H. Sachtler, J. Phys. Chem., 100,

17) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, and S. Kagawa, Chem. Lett., 1989, 213.

22) B. Wichterlova, J. Dedecek, and Z. Tvaruzkova, Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1555 (1994).

- 23) T. Cheung, S. K. Bhargava, M. Hobday, and K. Foger, J. Catal., 158, 301 (1996).
- 24) J. Szanyi and M. T. Paffett, J. Catal., 164, 232 (1996).
- 25) D. B. Akolekar, S. K. Bhargava, and K. Foger, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 155 (1998).
- 26) V. I. Parvulescu, P. Grange, and B. Delmon, J. Phys. Chem. B, 101, 6933 (1997).
- 27) 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).
- 28) J. E. Hahn, R. A. Scott, K. O. Hodgson, S. Doniach, S. R. Desjardins, and E. I. Solomon, Chem. Phys. Lett., 88, 595 (1982).
- 29) M. Nomura, A. Kazusaka, N. Kakuta, Y. Ukisu, and K. Miyahara, Chem. Phys. Lett., 122, 538 (1985).
- 30) M. C. Campa, V. Indovina, G. Minelli, G. Moretti, I. Pettiti, P. Porta, and A. Riccio, Catal. Lett., 23, 141 (1994).
- 31) Y. Kuroda, K. Yagi, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1997, 2241.
- 32) 矢木一範, 黒田泰重, 堀口直子, 吉川雄三, 熊代良太郎, 長尾眞彦, 第14回 ゼオライト研究発表会 講演予稿集 p134 (1997).
- 33) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaido, G. Vlaic, and M. Bellatreccia, J. Phys. Chem. B, 101, 344 (1997).
- 34) M. Iwamoto and H. Hamada, Catal. Today, 10, 57 (1991).
- 35) A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, D. A. Kondrat'ev, T. N. Bondarenko, A. M. Rubinstein, and Kh. M. Minachev, Zeolites, 5, 320 (1985).
- 36) J. Valvon and W. K. Hall, J. Phys. Chem., 97, 7054 (1993).
- 37) Y. Itho, S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai, J. Phys. Chem., 98, 960 (1994).
- 38) J. Dedecek and B. Wichterlová, J. Phys. Chem., 98, 5721 (1994).
- 39) S. C. Larsen, A. Aylor, A. T. Bell, and J. A. Reimer, J. Phys. Chem., 98, 11533 (1994).
- 40) K. C. C. Kharas, D. -J. Liu, and H. Robota, J. Catal. Today, 26, 129 (1995).

7.1 はじめに

4章において、CuZSM-5への N₂および CO の吸着について調べられた. これらの吸着に おいて、吸着サイトはすべて真空熱処理により形成された CuZSM-5 中の Cu+ 種であると考 えられるが、吸着サイトは同じであっても吸着分子が異なると全く異なる吸着特性を示すこ とは興味深い. すなわち, N2吸着では可逆的な吸着のみが起こるのに対して、CO吸着にお いては不可逆的な吸着と可逆的な吸着の両方が起こることがわかった. さらに, CO 分子を 吸着する Cu+ 種のうち, 特定の銅イオン種のみが N₂に対する吸着サイトとしてはたらくこと が明らかにされた. このような吸着特性の違いは、吸着サイトと吸着分子との間の結合性の 違いを反映するものである.

これらの吸着,特に4章で示したCuZSM-5に対するCO分子の不可逆吸着については、二 つの異なる視点から得た情報、すなわち吸着サイトと吸着分子との間の結合の強さを直接的 に評価した微分吸着熱の値、そして吸着サイト上に吸着されることで影響を受けた吸着分子 内の結合の強さの変化を評価した IR スペクトルにおける伸縮振動数の値, がある. したがっ て、これらのデータの関連性を調べ、またそれぞれの吸着について比較検討することで、結 合性に関する情報を得ることができると考えられる.

CuZSM-5におけるCOの不可逆吸着についてはもちろんであるが、銅イオン交換ゼオライ トへの室温でのN2吸着についても、ゼオライトの種類の違いにより微分吸着熱の値と IR 伸 縮振動数の値が異なることが明らかになった. CO 吸着の場合における、Cu+種周りの配位 状態の違いが及ぼす微分吸着熱の値と IR 伸縮振動数の値への影響を考慮すれば、N2吸着に

第7章

吸着サイト-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 おいてもゼオライトの骨格構造に起因した影響を見積もることができる.

また、ゼオライト中のアルカリ金属イオンと CO 分子との間の相互作用についても数多く の研究がなされており、一般的にこの系における相互作用は静電的な弱い相互作用であると 認識されている.よって、この系についての微分吸着熱の値とIR 伸縮振動数の値の関係と、 銅イオン交換ゼオライトへのN2およびCO吸着についての同様な関係を比較することは非常 に有意義であると考えられる. これまでに行われているゼオライト中のアルカリ金属イオン と CO 分子との間の相互作用の研究においては、ゼオライト中のイオン交換サイトの違いを 考慮した詳細な検討がなされているとは言い難く、この点に関してさらなる研究が必要であ 3.

本章では、まず4章と5章で示されたゼオライト中のイオン交換サイトの状態を考慮しな がら、アルカリ金属イオン交換したZSM-5ゼオライト中におけるアルカリ金属イオンとCO 分子との相互作用について詳細に調べる.そして、ここで得られたデータと比較しながら、4 章で示した CuZSM-5への COおよびN2吸着における微分吸着熱の値とIR 伸縮振動数の値の 関係について,吸着サイトと吸着分子間の結合性という観点から考察する.

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

4章で述べたように、ZSM-5 ゼオライト中に2種類のイオン交換サイトが存在することが 示唆された. ZSM-5 ゼオライト中のイオン交換サイトの種類および状態を調べる場合、2 価 の銅イオンよりも、イオン交換サイトと1:1で電荷を補償するアルカリ金属イオンでイオン 交換したZSM-5ゼオライトがサイトの解析の対象として最も適当である.

ここまでで述べてきたように、吸着質としての CO 分子は分光学的な手法によりゼオライ ト中の交換性陽イオンの状態を調べることにおいて非常に有用なプローブ分子である。そし てアルカリ金属イオンについてもそれは当てはまる.実際, COをプローブ分子として用い たゼオライト中のアルカリ金属イオンの状態についての研究,特にIRスペクトル測定による ものは数多く報告されている.1-6) しかし、ZSM-5 ゼオライト中のイオン交換サイトの状態 まで考慮に入れて検討した例,さらに CO 吸着について吸着熱を直接測定した例は未だみな 12.

ここでは、様々なアルカリ金属でイオン交換したZSM-5ゼオライトへのCO吸着における IRスペクトルのデータについて、イオン交換サイトの状態を考慮して詳細な解析を行うとと もに、得られた解析結果をもとに微分吸着熱データの詳細な評価を行う.



- 4:13.7 kPa.
- 4:14.6 kPa.

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 図 7-1~7-5 に、各種のアルカリ金属イオンでイオン交換した ZSM-5 ゼオライト -LiZSM-5-11.9-74, NaZSM-5-11.9-66, KZSM-5-11.9-68, RbZSM-5-11.9-67, CsZSM-5-11.9-68- について, 873 K での真空熱処理後, および様々な圧力の CO を導入した後に測定 したIRスペクトルを示す.アルカリ金属イオン交換したすべてのZSM-5 試料について、

(左) 図7-1 LiZSM-5-11.9-74 に吸着された COの IR スペクトル. 1:真空熱処理 (873 K) 後のバッ クグランドのスペクトル; 2~4: CO 吸着. 平衡圧, 2:1.42 kPa; 3:3.96 kPa;

(右)図7-2 NaZSM-5-11.9-66に吸着された COのIRスペクトル. 1:真空熱処理 (873 K) 後のバッ クグランドのスペクトル; 2~4: CO 吸着. 平衡圧, 2:1.32 kPa; 3:3.96 kPa;





 (右) 図7-4 RbZSM-5-11.9-67 に吸着された CO の IR スペクトル. 1:真空熱処理 (873 K) 後のバッ クグランドのスペクトル; 2~4: CO 吸着. 平衡圧, 2:1.28 kPa; 3:3.84 kPa; 4:12.1 kPa.

2200~2100 cm⁻¹の波数領域に吸収バンドが観測されるが、これらのバンドはすべて 300 K での真空引きにより消滅することが確認された.このことから、観測された吸収バンドは可 逆的に吸着された CO 種に起因するものであることは明らかである.そしてこれらのバンド はアルカリ金属イオンと相互作用した CO分子の C≡O 伸縮振動に帰属される. すべての試料において数本の吸収バンドが存在することがわかるが、COの平衡圧が最も



図7-5 CsZSM-5-11.9-68 に吸着された COの IR スペクトル. 1:真空熱処理 (873 K) 後のバックグ ランドのスペクトル; 2~4: CO 吸着. 平衡圧, 2:1.37 kPa; 3:3.95 kPa; 4:14.0 kPa.

高い場合 (スペクトル 4), それぞれのスペクトル内で最も強度の強い吸収バンドの形につい てみると, 吸収バンドの対称性が悪いことがわかる. KZSM-5-11.9-68 のスペクトルにおい てはこれが最も顕著に現れており, 低波数側にはっきりとショルダーが観測できる. すなわ ち, これらの吸収バンドは二つの吸収バンドが重なっているものであることを示している. そこで, ガウス曲線を用いてスペクトルの波形解析を行ったところ, LiZSM-5-11.9-74 につ いては 2195 cm⁻¹ と 2185 cm⁻¹, NaZSM-5-11.9-66 については 2177 cm⁻¹ と 2162 cm⁻¹, KZSM-5-11.9-68 については 2162 cm⁻¹ と 2147 cm⁻¹, RbZSM-5-11.9-67 については 2158 cm⁻¹ と 2145 cm⁻¹, そして CsZSM-5-11.9-68 については 2154 cm⁻¹ と 2145 cm⁻¹にそれぞれ吸収バ ンドが存在することがわかった.





この温度 (測定温度, 300K) ではアルカリ金属イオン上に dicarbonyl 種が存在することは 考えにくく、また monocarbonyl 種同士の相互作用も、ZSM-5 ゼオライトが骨格中のアルミ ニウム原子間距離が比較的離れている high-silica ゼオライトであることを考慮すると、考え にくいものがある.よって、ここで分離された二つの吸収バンドはそれぞれ異なる CO 吸着 種に起因するものであると考えられ、アルカリ金属イオン交換ZSM-5中に2種類の異なるア ルカリ金属イオン種が存在することを示唆するものである.また、COの平衡圧の変化にと もなう吸収バンドのピーク波数の変化から、重なって出現する二つの吸収バンドのうち、高 波数側の吸収バンドの方が先に出現することもわかった.

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

図 7-6 に、アルカリ金属イオン交換 ZSM-5 について、観測されたすべての C≡O 伸縮振動 に起因する吸収バンドの波数を、アルカリ金属イオンのイオン半径に対してプロットしたも



図7-7 HZSM-5 についての,873 K での真空熱処理後,および様々な圧力で CO を吸着させた後に 測定した IR スペクトル.1:873 K 真空熱処理後; 2~5: CO 吸着後.CO の平衡圧,2:10 Pa; 3 : 130 Pa; 4 : 1.32 kPa; 5 : 13.4 kPa.

のを示す.アルカリ金属イオン交換ゼオライト試料へのCO吸着において観測されるIRバン ドの波数は、気体の CO 分子 (2143 cm⁻¹) に較べてより高波数側で、2200 cm⁻¹以下に現れる 吸収バンドが炭素原子の方を向けてアルカリ金属イオンに吸着した CO 分子の C≡O 伸縮振 動に帰属され、また2143 cm⁻¹よりも低波数側に現れる吸収バンドが酸素原子側からアルカリ 金属イオンに吸着した CO 分子の C≡O 伸縮振動に帰属される.^{1,2)}炭素原子側から吸着した CO分子の吸収バンドが2143 cm⁻¹よりも高波数側になることは、錯体における配位子周りの 電場効果、すなわち正電荷の増加する方向である炭素原子を親電子中心に向けるようにある 電場にCO分子を置いたとき、CO分子の双極子モーメントが大きくなり、C=O結合は気体 のCO分子のそれよりも強くなるという理論計算の結果から説明できる.

したがって、図 7-6 においては、b と c が炭素原子側からアルカリ金属イオンに吸着した CO分子のC=O伸縮振動による吸収バンドに、dが酸素原子側からアルカリ金属イオンに吸 着した CO 分子の C≡O 伸縮振動による吸収バンドにそれぞれ対応していると考えることが できる. ここで b と c については、アルカリ金属イオンのイオン半径に対して波数が変化す る傾向が同じであることから、アルカリ金属イオンと CO 分子の間の相互作用としては同種 のものであり、2種類の異なるアルカリ金属イオン種が存在するという推測とも合致してい る. a については, 吸収バンドの波数がアルカリ金属イオンのイオン半径には依存せず一定 値をとっていることから、アルカリ金属イオンに吸着した CO 分子の C=O 伸縮振動による 吸収バンドではないことが示唆される.

ここで、アルカリ金属イオンでイオン交換する前のプロトン型 ZSM-5 試料 (HZSM-5) に ついて,吸着 CO種の IR 吸収バンドをみてみる.図7-7 に,HZSM-5 について,873 K での 真空熱処理後、および様々な圧力でCOを吸着させた後に測定したIRスペクトルを示す、CO を吸着させると、2225~2220 cm⁻¹の波数領域に吸収バンドが出現することがわかる.この吸 収バンドはゼオライト中のルイス酸点、すなわち配位不飽和な骨格アルミニウム原子に吸着 した CO 分子の C≡O 伸縮振動に帰属される.^{3,7)} したがって、アルカリ金属イオン交換ゼオ ライト試料へのCO吸着において観測される図7-6のaに対応した吸収バンドは、アルカリ金 属でイオン交換されなかった交換サイトのアルミニウム原子と相互作用した CO 分子の C≡ O 伸縮振動によるものであると考えることができる. これは本研究で用いたアルカリ金属イ オン交換ZSM-5試料のアルカリ金属イオン交換率が100%以下であることとも対応している。

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

IR スペクトル測定の結果から、アルカリ金属イオン交換ゼオライト試料への CO 吸着にお いては吸収バンドの波数の異なる、すなわち試料中の吸着サイトと CO 分子の間の相互作用 の強さが異なる複数のタイプのCO吸着種が存在することが示された.したがって、CO吸着 における微分吸着熱を測定すれば、吸着のタイプによってその値も異なるはずである.しか しながら、もともとこのような系における相互作用は弱いものであり、また IR 吸収バンドの 波数の差が小さいことからもわかるように、微分吸着熱の値の違いをはっきりと識別するの は困難であることが予想される.

そこで、定性的ではあるが比較的容易に吸着種の分離ができる IR スペクトルの解析結果を 補完的に用い、これらの系について直接測定によって得られた微分吸着熱を解析することを



図7-8 LiZSM-5-11.9-74, NaZSM-5-11.9-66, およびKZSM-5-11.9-68 についての CO の吸着等温 線 (a) および微分吸着熱曲線 (b). ●: LiZSM-5-11.9-74; 〇: NaZSM-5-11.9-66: ▲: KZSM-5-11.9-68. (試料の熱処理温度: 873 K: 吸着温度: 301 K)

試みた.

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 図 7-8 に, 873 K で真空熱処理した LiZSM-5-11.9-74, NaZSM-5-11.9-66, および KZSM-5-11.9-68 についての, 301 K における CO の吸着等温線と微分吸着熱曲線を示す.こ の図からもわかるように、吸着等温線の形は KZSM-5-11.9-68 については典型的なヘンリー 型であるが、NaZSM-5-11.9-66についてはヘンリー型からずれてややカーブを描いた形を示

Volume adsorbed / $cm^3(S.T.P.)g^{-1}$

している. LiZSM-5-11.9-74 についてはその傾向がさらに顕著となり、吸着初期において吸 着量の著しい増加を示すラングミュアー型の特徴が強く現れた形を示している. このような 吸着等温線の形からも相互作用の強弱について定性的な判断はできる. すなわち, CO 分子 との相互作用において LiZSM-5-11.9-74 が最も強く、次いで NaZSM-5-11.9-66、そして KZSM-5-11.9-68 が最も弱い.

相互作用の強さの直接的な尺度である微分吸着熱を較べれば、定量的な判断もできる、図 7-8b からも明らかなように、CO 分子との相互作用の強さは LiZSM-5-11.9-74 > NaZSM-5-11.9-66 > KZSM-5-11.9-68の順で弱くなる.この順序は吸着等温線の比較によるものと同 じである. またこの順序は、FuruyamaとSatoがアルカリ金属イオン交換モルデナイトへの CO吸着について算出した θ (被覆率) が 0.02 における等量吸着熱 (q_{st})の値 (Li型, Na型, K型についてそれぞれ 41.0, 34.3, 25.1 kJ mol⁻¹)の順序とも同じである.8)

ここで用いたすべての試料について,吸着の初期では大きな微分吸着熱(約70kJmol⁻¹)を 示している. IRスペクトル測定の結果と併せて考えると、これはアルカリ金属でイオン交換 されなかった交換サイトのアルミニウム原子上への CO 吸着によるものであると考えること ができる. MorterraらはアルミナへのCO吸着において同様の微分吸着熱の値を得ており、 これを表面上の配位不飽和なアルミニウム原子へのCO吸着によるものと推論している.9

微分吸着熱は吸着初期において大きな値を示した後, 吸着量の増加とともに徐々に低下し ているが、この低下している領域が試料中のアルカリ金属イオン上への CO 吸着が起こって いる領域である. IR スペクトルのデータからは、試料中のアルカリ金属イオンとCO分子の 間の相互作用の強さが異なる(相互作用のタイプが異なる)吸着が起こっていることが示唆 されているが、吸着量に対する微分吸着熱の変化において、そのことは顕著には現れていな い.吸着は、通常、表面の最も活性なサイトから起こり、順次活性の低いサイトへと進行す る.このとき、微分吸着熱は吸着量の増加とともに指数関数的にあるいは直線的に低下する. もし相互作用のタイプに顕著な違いがあれば、それは微分吸着熱の変化において一定の値を 示す部分として、または急峻な変化を示すことで表される。アルカリ金属イオンへの CO 分 子の吸着では、タイプによる相互作用の強さの違いが小さいために、微分吸着熱の変化だけ でCO吸着をタイプ分けすることはできないようである.

7.3.2 微分吸着熱曲線の詳細な解析

IRスペクトルにおける吸着した CO 種の C≡O 伸縮振動による吸収バンドを用いて、その 中に異なる吸着種によるものが含まれていれば、バンドの波形解析を行うことによってそれ らを識別分離することができる. そこで, C≡O 伸縮振動の吸収バンドの波形解析の結果を もとに微分吸着熱曲線の解析を行い、アルカリ金属イオン交換ZSM-5中のアルカリ金属イオ



図7-9 LiZSM-5-11.9-74 への CO の吸着について、IR バンド (C=O 伸縮振動による吸収バンド) の面積強度と吸着量との関係.

ンとCO分子との相互作用のタイプを識別分離して、それぞれの強さ(吸着熱)を評価するこ とを試みた.

吸着種に起因する吸収バンドを定量的に扱う際に重要なことは、吸着種の数、すなわち吸 着量と吸収バンドの強度の対応関係を知っておくことである.この関係は、平衡圧を媒介変 数として、平衡圧と吸着量の関係を表す吸着等温線と、平衡圧を変えて測定した IR スペクト ルのデータを用いれば得られる.この場合, IRスペクトルのデータとしては吸着種による吸 収バンドの面積強度を用いる.こうして得られた IR バンドの面積強度と吸着量との関係を LiZSM-5-11.9-74へのCO吸着について図7-9に示す.なお、IRバンドについては、IRスペ クトルにおける C≡O 伸縮振動による吸収バンドについてその面積強度を求め (実際, COの 平衡圧を種々変えてIRスペクトルを測定したが、そのうちのいくつかのデータを図7-1に示 してある),また,吸着量は図7-8aに示した CO の吸着等温線から求めたものである.この図 から、C≡O伸縮振動の吸収バンドの強度とCOの吸着量との間には良い直線関係があること がわかる.これより、IRスペクトルにおけるC≡O伸縮振動の吸収バンドの強度の変化をCO の吸着量の変化とみなすことができる.よって、波形解析により分離された各吸収バンドの 面積強度のトータルのバンド面積強度に対する割合は、相互作用の強さを異にして吸着した CO種の量の比率として扱うことができる。

表7-1 873 K で真空熱処理したアルカリ金属イオン交換 ZSM-5 への CO 吸着における IR C=O 伸縮振動周波数および微分吸着熱の値.

	波数/cm-1	吸着熱/kJ mol-1
LiZSM-5-11.9-74	2195	49
	2185	39
NaZSM-5-11.9-66	2177	33
	2162	29
KZSM-5-11.9-68	2162	28
	2147	21

このようにして IR スペクトルにおけるバンド強度と吸着量との定量的な関係を知ったう えで、つぎに示すような手順により微分吸着熱曲線の解析を行った.

- (i) 微分吸着熱曲線を基にして、その吸着量から対応する平衡圧を吸着等温線から求め、 さらにその平衡圧における IR スペクトルで CO吸着種に関係する吸収バンドを波形解析 して成分バンドに分離する.
- (ii) 吸収バンドのトータルの面積強度に対する成分バンドの面積強度の比率を求め、この 比率により吸着量を分割する.
- (iii) 平衡圧を変えて上記の操作を行う. これにより,ある平衡圧における,言い換えれば, ある吸着量のところで,IRスペクトルの成分バンドに対応する吸着量を求めることがで きる.

(iv) 微分吸着熱曲線における吸着量を, IR スペクトルの成分バンドの寄与分に応じて分ける.

(v) 微分吸着熱曲線を各成分についての吸着熱の寄与の合計となるように、それぞれの成分に対して固有の吸着熱の値を与え、最もうまく実験データを再現できる各成分固有の吸着熱の値を求める。

ここで、C=O 伸縮振動の吸収バンドにおいて最も高い波数を与えるタイプの吸着、すな わち図 7-6において a で示される吸収バンド (2225~2220 cm⁻¹) に対応した吸着については、 その固有の吸着熱の値を 70 kJ mol⁻¹とあらかじめ固定した. さらに CO の吸収バンドに関し てそれ以外の波数を与える吸着についても、気体の CO 分子の C=O 伸縮振動周波数 (2143 cm⁻¹) からの波数のシフト量に比例した吸着熱の値を与えるものとして計算した.

このようにして求めたアルカリ金属イオン交換ZSM-5へのCO吸着における,それぞれの 吸収バンドに対応した吸着熱の値を表7-1に示す.

このように、IRスペクトルデータを補完的に用いることで、微分吸着熱曲線の詳細な解析

を行うことができた.結果をみても、1章で例として示した等量吸着熱から得られた値(表 1-2)とほぼ同じ値が得られており、さらに相互作用のタイプ別に吸着熱を求めることができ たという点で、ここで行ったような解析は有用な解析法の一つである.

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

ここまでで述べてきたように、CuZSM-5へのCOの不可逆吸着、およびアルカリ金属イオ ン交換ZSM-5へのCOの可逆吸着において、異なる吸着種が、それぞれ固有の微分吸着熱の 値とIRスペクトルにおける吸収バンド (C≡O 伸縮振動)の波数をもつことがわかった. こ れらは、ゼオライト表面にCO分子が吸着される過程での、吸着サイトとCO分子との間の 結合の強さを直接的に評価した微分吸着熱の値、そして吸着サイトと相互作用することで影 響を受けたCO分子内におけるC≡Oの結合状態の変化を評価したIR伸縮振動数の値であり、 吸着現象を二つの視点から観察していることになる.

CO 分子以外のシンプルな気体分子の吸着についても、このような視点から吸着現象を解明することができると考えられる.たとえば、銅イオン交換ゼオライトへの室温における N₂ 吸着についてこのような視点からデータの解析を行えば、新たな知見が得られることが期待される.

また,従来使われている分光学的手法に加えて,近年,計算機を用いた量子化学的な手法が,ゼオライトへの気体吸着における吸着サイトの構造および吸着分子の状態を調べるために用いられるようになった.¹⁰⁻²⁸⁾ しかし,吸着分子の振動周波数と吸着熱との関連を直接比較検討した例は未だないようである.

ここでは、CuZSM-5およびアルカリ金属イオン交換ZSM-5への室温におけるCO吸着、 ならびに銅イオン交換ゼオライトへの室温におけるN2吸着について、吸着分子内の振動周波 数と吸着熱との関連を、吸着サイトと吸着分子間の結合性という観点から検討する.

7.4.1 異なる種類の銅イオン交換ゼオライトのN2吸着特性の比較

CuZSM-5への室温における N_2 吸着では、可逆的な吸着 (非解離吸着) としては非常に高い吸着熱の値 (70 kJ mol⁻¹)、そして気体の N_2 分子による IR 吸収バンド (本来、ラマン活性で赤外不活性であるが、吸着することによって赤外活性になる) よりも低波数側にシフトした吸収バンド (2295 cm⁻¹) が観測されたことは既に示したとおりである.また、CuM への室温における N_2 吸着についても、吸着熱の値 (60 kJ mol⁻¹) と吸収バンドの波数



図7-10 CuZSM-5-11.9-141, CuM-149, およびCuY-2.4-146に室温でN2を吸着(平衡圧 13.3 kPa) させたときの IR スペクトル. 1: CuZSM-5-11.9-141; 2: CuM-149; 3: CuY-2.4-146.

(2299 cm⁻¹) が Kuroda らによって既に報告されている.29)

図 7-10 に, 873 K で真空熱処理した CuZSM-5-11.9-141, CuM-149, および CuY-2.4-146 の各試料に室温で N₂を吸着 (平衡圧 13.3 kPa) させたときの IR スペクトルを示す. CuZSM-5-11.9-141とCuM-149については既に示したことではあるが (図 4-1), 鋭い吸収バ ンドが現れている.一方, CuY-2.4-146では, 強度は非常に弱いが, 2303 cm⁻¹に吸収バンド が現れていることがわかる.この吸収バンドも CuZSM や CuM の場合と同様に、吸着した N₂分子のN≡N伸縮振動による吸収バンドであると考えられ,CuY中にもわずかではあるが, N2吸着サイトとしてのCu+種が形成されていることがわかる.



■: CuM-149; ▲: CuY-2.4-146.

CuZSM-5-11.9-141, CuM-149, およびCuY-2.4-146についての, 301KにおけるN2の吸 着等温線と微分吸着熱曲線を図7-11に示す. CuZSM-5-11.9-141およびCuM-149について は既に示したとおりで (図 4-5), 吸着初期において大きな吸着熱を示している. CuY-2.4-146 でも、極めて初期の段階では吸着熱は大きいことがわかる.これについて、図ではわかりに くいが、極限の吸着量ゼロに近いところでの微分吸着熱を求めたところ約50kJ mol⁻¹という 値が得られた.このように量的にはわずかではあるがCuYにおいても,室温でN₂分子がCu+ 種に強く吸着されることがわかった.

図7-11 873 K での真空熱処理した CuZSM-5-11.9-141, CuM-149, および CuY-2.4-146 について の, 301 Kにおける N₂の吸着等温線 (a) と微分吸着熱曲線 (b). ●: CuZSM-5-11.9-141;