表7-2　銅イオン交換ゼオライトへのN_2吸着におけるIRスペクトルのバンドの波数と微分吸着熱の値.

	波　数 / cm^{-1}	吸 着 熱 / kJ mol^{-1}
CuZSM-5-11.9-141	2295	70
CuM-149	2299	60
CuY-2.4-146	2303	50

以上のIRスペクトルおよび微分吸着熱の測定から得られた各銅イオン交換ゼオライト試料についてのIRスペクトルのバンド(N≡N伸縮振動による吸収) の波数と吸着初期における微分吸着熱の値を表7-2に示す．この表より，同じ室温におけるN_2吸着であっても，ゼオライトの種類により吸収バンドの波数と微分吸着熱の値は異なることがわかる．これらの銅イオン交換ゼオライトにおけるN_2の吸着サイトはCu^+種であると考えられ，またIR吸収バンドの対称性のよいことを考慮すると，いずれの試料についても吸着サイトは1種類のみであると考えられる．したがって，表7-2にみられる試料による数値の若干の違いは，ゼオライト骨格の形状の違いによる1価の銅イオン周りの配位構造のわずかな違いに原因があると解釈される．

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の関係

一般に，気体分子が固体表面に吸着されると，その分子内の結合の状態にも影響が及ぼされ，結果的にはIRスペクトルにおける吸収バンド (振動周波数) のシフトを生じる．そして，気体分子が固体表面に強く吸着されればされるほどシフトの程度は大きい．一方において，吸着熱は固体表面と吸着分子との間の結合の強さの尺度となるものである．これら二つの間に密接な関係があることは当然予想されることである．ここでは，銅イオン交換ゼオライトへのCOおよびN_2の吸着について，この関係を具体的にみてみる．

873 Kで真空熱処理したCuZSM-5-11.9-147へのCO吸着について，IRスペクトルにおける吸収バンド (C≡O伸縮振動) の波数と微分吸着熱の値をまとめたものが表7-3である．

銅イオン交換ゼオライトおよびアルカリ金属イオン交換ゼオライトへのCOおよびN_2の吸着について，IRスペクトルにおける吸収バンド (C≡O 伸縮振動) の波数と微分吸着熱の値 (表7-1～7-3) を一つの図にまとめると，図7-12のようになる．CuZSM-5-11.9-147におけるCOの不可逆吸着，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，そして銅イオン交換ゼオライトへのN_2の可逆吸着についてのプロットは，それぞれの吸着系ごと

表7-3　CuZSM-5-11.9-147へのCO吸着についての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.

波　数 / cm^{-1}	吸 着 熱 / kJ mol^{-1}
2159	120
2151	100
2135	70

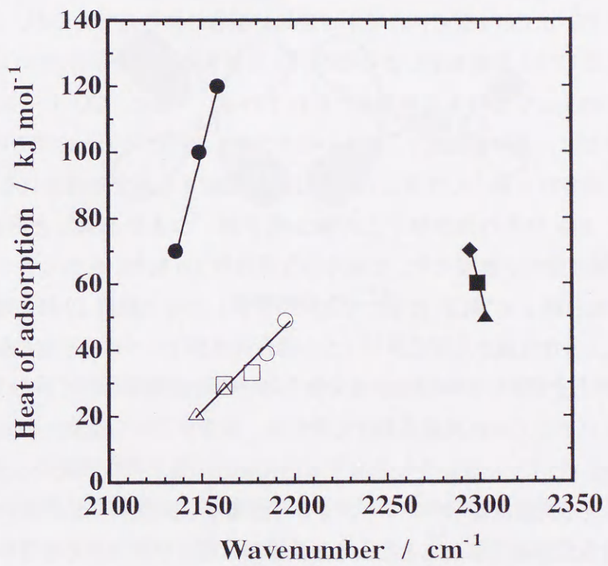

図7-12　銅イオン交換ゼオライトおよびアルカリ金属イオン交換ゼオライトへのCOおよびN_2の吸着におけるIRスペクトルのバンドの波数と微分吸着熱の値との関係．●: CuZSM-5-11.9-147へのCOの不可逆吸着; ○: LiZSM-5-11.9-74へのCO吸着; □: NaZSM-5-11.9-66へのCO吸着; △: KZSM-5-11.9-68へのCO吸着; ◆: CuZSM-5-11.9-141へのN_2吸着; ■: CuM-149へのN_2吸着; ▲: CuY-2.4-146へのN_2吸着．(吸着は，特に明示しない限りすべて可逆的な吸着である．)

にほぼ直線上にプロットされることがわかる．このことは，これらの吸着系ごとに同じ相互作用で吸着していることを示唆している．直線の傾きに関して，CuZSM-5-11.9-147 におけるCOの不可逆吸着とアルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへのCOの可逆吸着については符号が同じ (正) であるが，銅イオン交換ゼオライトへのN_2の可逆吸着については符号が逆 (負) になっている．また，傾きの絶対値を比較すると，吸着系によって異なっていることがわかる．すなわち，吸着系によって相互作用の仕方が異なることを表している．

7.4.3　CuZSM-5 へのCOの不可逆吸着によるC–O結合の変化

気体分子が固体表面に吸着されると，その分子内の結合状態が変わることは前項でも述べたが，ここでは，その結合状態の変化についてもう少し詳しい考察を加える．

まず，CuZSM-5-11.9-147 への CO の不可逆吸着についてみると，この場合ゼオライト中のCu^+種1個に，CO分子が1個の割合で不可逆的に吸着されるのであるが，このときIRスペクトルにおいてはC≡O 伸縮振動による吸収バンドが気体 CO 分子の C≡O 伸縮振動による吸収バンド (2143 cm^{-1}) よりも高波数側に現れている．一般に，CO 分子を配位子として含む遷移金属錯体では，遷移金属原子 (あるいはイオン) とCO分子との間の結合は，CO分子が電子供与性と受容性の両方の性質をもって金属に配位する形で形成されると考えられている．すなわち，CO 分子の炭素原子上の孤立電子対，つまり充満した非結合性σ軌道 (HOMO) が，金属の空のσ軌道に対して供与的な重なり (σ結合) をつくる．それと同時に，CO分子の空の反結合性 pπ^*軌道 (2組) に金属の充満した dπ軌道 (2組の電子対) が重なりをつくる．このような金属から配位原子 (この場合炭素原子) への電子対の供与を“逆供与 (back donation)”とよび，一般的な教科書ではこのような説明がされている (図 7-13)．このような場合 CO 分子の C≡O 伸縮振動数の変化は，炭素原子から金属へのσ結合によってCO分子の非結合性 (わずかに反結合性を有する) HOMOの電子密度が減少してC≡O結合が強められることによる高波数側へのシフト，そして金属から炭素原子への d→$\pi^*$$\pi$逆供与によりC≡O の結合次数が減少することによる低波数側へのシフトの両方の寄与において，π逆供与が大きく寄与することによる低波数側へのシフトが予想され，実際多くの金属カルボニル錯体においてC≡O伸縮振動数が気体CO分子のC≡O伸縮振動による吸収バンド (2143 cm^{-1}) よりも低波数側に観測されている．しかしながら，本研究において観測されたCuZSM-5に不可逆吸着したCO種のIR吸収バンドの波数は2143 cm^{-1}よりも高波数側に現れており，上記の考えとは矛盾している．よって，CuZSM-5 中の Cu^+ 種上への CO 分子の不可逆吸着においては，π逆供与よりもσ結合の寄与の方が大きいことが示唆される．

さらに，C≡O 伸縮振動数と微分吸着熱の値との関係について考えてみる．不可逆吸着したCO分子のC≡O伸縮振動数の，気体CO分子のそれからのシフト量は，σ結合の寄与に

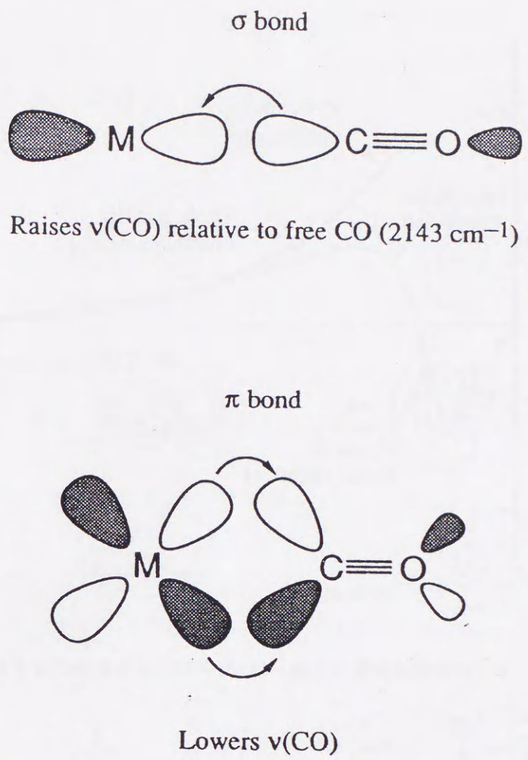

図7-13　金属－CO分子間の結合におけるσ結合およびπ逆供与の模式図.[30]

よるものからπ逆供与の寄与によるものを差し引いたものになると考えることができる．それに対して，微分吸着熱の値はσ結合の寄与によるものとπ逆供与の寄与によるものを加えたものになると考えられる．しかし，不可逆吸着した CO 分子の振動数に対する微分吸着熱の値のプロットが直線で表されたことは，そのような二つの相互作用の寄与を考慮した場合には考えにくく，むしろ単一の相互作用のみが存在することを示唆するものである．したがって，C≡O 伸縮振動数の高波数側へのシフトを考慮すれば，CuZSM-5 中の Cu^+ 種と CO 分子との間の相互作用は，CO分子から1価の銅イオンへの電子の供与によるσ結合であると推測できる．また CO 分子の結合に関与する最高被占位軌道は 5σ軌道であると考えられ，またこの軌道は本来非結合性であるが，わずかに反結合性を帯びているとされている．したがって，この軌道から Cu^+ 種に電子が供与された場合，CO 分子内の C≡O 結合は強められ，その結果，C≡O 伸縮振動周波数は高波数側にシフトすることになる．

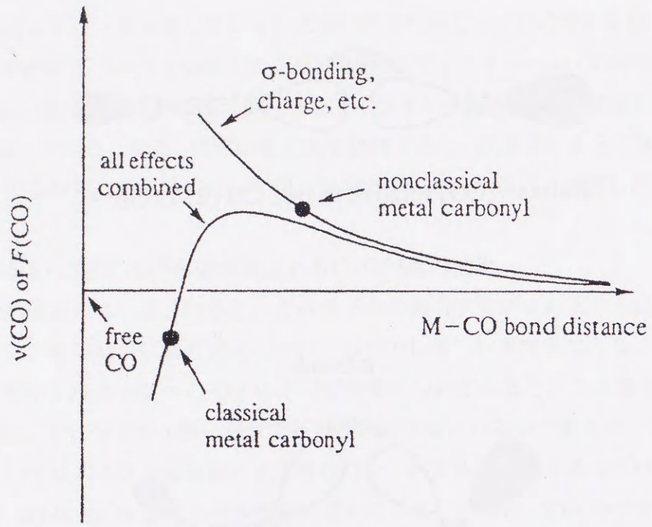

図7-14　C≡O 伸縮振動数の金属－CO 分子間の結合距離に対する依存性.

最近，Strauss は，“非古典金属カルボニル (nonclassical metal carbonyl)”という考えのもとに，金属と CO 分子間の結合の本質に関して詳細に考察し，σ結合，π逆供与，そして配位子周りの電場効果や運動カップリング等を含めた合理的な提案をしている.[31] 彼はまた，金属に CO 分子が配位する場合，金属–CO 分子間の結合距離と C≡O 伸縮振動数の関係を，上記の金属–CO 分子間の結合に関する要素の寄与により検討している (図 7-14). 図に示されているように，C≡O 伸縮振動数に対して相反する効果を与える寄与が共存しており，金属–CO 分子間の結合距離が比較的長い場合，すなわちπ逆供与の寄与よりもσ結合の寄与の方が大きい場合は，C≡O 伸縮振動数が気体 CO 分子についてのそれよりも高波数側にシフトすることがわかる．このような考え方によっても，本研究での CuZSM-5 中の Cu^+ 種上への CO 分子の不可逆吸着における C≡O 伸縮振動数のシフトについて矛盾なく説明することができる.

また，金属–CO 分子間の結合距離に関して，本研究において EXAFS データから得られた，Cu^+ 種と吸着した CO 分子の炭素原子との間の距離である 1.89 Å という値は，CO 分子を配位子としてもつ銅錯体である $[HB(C_3N_2H_3)_3]CuCO$[32] および $[CuCO(o\text{-}t\text{-}Bu)]_4$[33] について結晶構造解析から得られた値である 1.755 および 1.767 Å，あるいは単純化したモデルに基

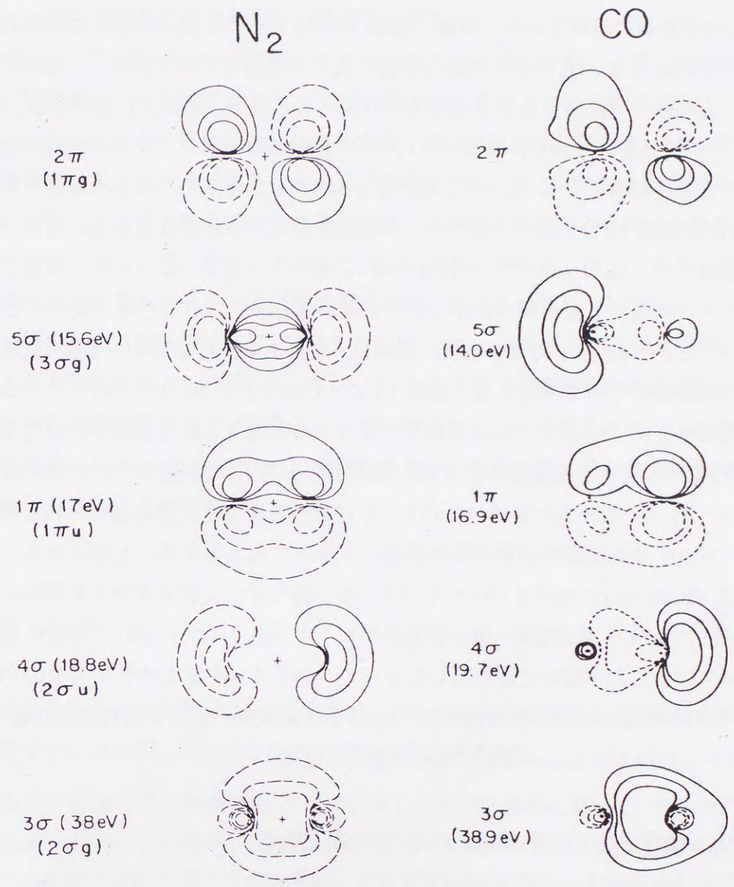

図7-15　CO 分子，および N_2 分子それぞれについての分子軌道の断面図.[35]

づく計算から得られた値である 1.7198 Å[34] と比較してかなり大きく，上記の考え方による解釈のとおりである.

7.4.4　銅イオン交換ゼオライトへの室温での N_2 吸着

銅イオン交換ゼオライトへの N_2 の可逆吸着についてみると，この場合ゼオライト中の Cu^+

種1個に，N_2分子が1個の割合で可逆的に吸着されるのであるが，吸着したN_2分子のN≡N伸縮振動の吸収バンドの波数は，気体のN_2分子のN≡N伸縮振動によるラマン吸収帯（2331 cm^{-1}）よりも低波数側に現れている．通常，金属へのN_2分子の配位，あるいは吸着における金属–N_2分子間の結合は，N_2分子の非結合性孤立電子対の金属へのσ結合と，金属d電子のN_2分子のπ*空軌道への逆供与であると考えられている．実際この考えに基づけば，金属表面上へのN_2分子の吸着において，N_2分子のN≡N伸縮振動の吸収バンドの波数が低波数側にシフトすることを説明できる．しかし，CuZSM-5へのCOの不可逆吸着の場合でも示したとおり，可逆的に吸着されたN_2分子のN≡N伸縮振動数に対する微分吸着熱の値のプロットが直線で結ばれたことは，上記の二つの相互作用（σ結合とπ逆供与）の存在を考慮した場合は考えにくく，この場合もまた単一の相互作用のみが起こっていることが示唆される．

ここで，CO分子とN_2分子の電子軌道の違いと，それらの違いが与える金属–気体分子間の結合状態への影響について検討する．図7-15に，CO分子とN_2分子それぞれについての分子軌道断面図を示す．N_2分子において結合に関与すると考えられる最高被占位軌道である5σ軌道はCO分子の場合とは異なり結合性の軌道である.[35] この軌道からCu^+種に電子が供与された場合，N_2分子内のN≡N結合はCO分子における場合とは逆に弱められる傾向にある．よって，N≡N伸縮振動周波数は低波数側にシフトすると考えることができる．このように考えれば，CuZSM-5におけるCOの不可逆吸着と銅イオン交換ゼオライト試料におけるN_2の可逆吸着について，伸縮振動–微分吸着熱プロット（図7-12）における直線の傾きの符号が逆になっていることが説明できる．したがって，銅イオン交換ゼオライト中のCu^+種上へのN_2分子の可逆吸着における相互作用は，N_2分子の窒素原子上の非結合性孤立電子対の，1価の銅イオンへの供与によるσ結合であると推測できる．

7.4.5 アルカリ金属イオン交換ZSM-5へのCOの可逆吸着

最後にアルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへのCOの可逆吸着についてみてみる．この場合も前二者の場合と同様で，試料中のアルカリ金属イオン種1個にCO分子が1個の割合で吸着が起こり，C≡O伸縮振動の吸収バンドの波数は気体CO分子のC≡O伸縮振動による吸収帯（2143 cm^{-1}）よりも高波数側に現れている．

これらの吸着におけるアルカリ金属イオンとCO分子の間の相互作用は静電的なものであると考えられている．すなわち，アルカリ金属イオンのもつ正電荷と，CO分子の炭素原子上の非結合性孤立電子対との間のイオン–双極子間相互作用である．そして，価数の等しいアルカリ金属イオンに対して異なる吸収バンドの波数と微分吸着熱の値を与えるのは，アルカリ金属のイオン半径の違いによるアルカリ金属イオン–CO分子間の結合距離の違いによるものであると考えられている.[2] すなわち，イオン半径の小さいものほどCO分子と強く相互作用することになり，本研究で示した結果もこれと矛盾はしていない．

さらに，本研究で示したデータからは，同じアルカリ金属イオンであってもC≡O伸縮振動の吸収バンドの波数と微分吸着熱の値が異なる2種類の吸着種の存在が示唆されている．このことに関しては上記の考え方からは説明できない．

CuZSM-5中のCOの不可逆吸着サイトとしてのCu^+種の中に，イオン交換サイト上の種として骨格酸素原子の配位数が2個と3個の種が存在することが示唆されたことは既に示している．このことを考慮すれば，アルカリ金属イオン交換ZSM-5においても，骨格酸素原子の配位数の異なるアルカリ金属イオンの存在が予想され，それに対応して異なるCOの吸収バンドの波数と微分吸着熱の値を与える2種類の吸着種が存在すると考えられる．

骨格酸素原子が負の電荷をもつと考えた場合，それらが配位したアルカリ金属イオンの正電荷は弱められることになる．骨格酸素原子の配位数が多い種においては少ないものよりも正電荷が弱められる程度が大きく，アルカリ金属イオン–CO分子間の相互作用の強さは弱くなることが予想できる．したがって，アルカリ金属イオン周りの骨格酸素原子の配位数の違いによりその相互作用の強さが異なることが示唆される．この考え方は，CuZSM-5へのCOの不可逆吸着における，Cu^+種周りの骨格酸素原子の配位状態の違いと相互作用の強さとの関係を考える場合においても矛盾しない．

7.5 まとめ

アルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへのCO吸着におけるCO分子の吸着状態および吸着サイトについて，次のような結論を得ることができた．

(1) アルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへのCO吸着において，CO分子の炭素原子を金属イオンの方に向けて吸着した吸着種のC≡O伸縮振動に帰属できるIR吸収バンドが二つ観測された．このことは状態の異なる2種類のアルカリ金属イオンの存在を示すものであり，また，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を示唆している．

(2) IR吸収バンドの波形解析データをもとに微分吸着熱曲線の詳細な解析を試みた結果，異なる吸着種それぞれについての固有の微分吸着熱の値を得ることができた．

CuZSM-5ゼオライトへのCOの不可逆吸着，銅イオン交換ゼオライトへの室温におけるN_2の可逆吸着，およびアルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへのCOの可逆吸着のそれぞれについて，吸着分子の伸縮振動周波数と微分吸着熱の値との関係から，吸着分子と吸着サイトとの間の結合性について検討した結果，次のように結論することができた．

(1) 吸着分子の伸縮振動周波数と微分吸着熱の値との間には，上記の系における吸着それぞれについて直線関係が成り立つことがわかった．このことは，これらの系における吸着分子と吸着サイトとの間の相互作用の性質が等しいことを示している．

(2) CuZSM-5 中の Cu^+ 種上への CO 分子の不可逆吸着における相互作用は，CO 分子の炭素原子上の非結合性孤立電子対の，1価の銅イオンへの供与による σ 結合であることがわかった．したがって，この吸着系においては，金属のカルボニル錯体について考えられているような金属から配位子への電子の逆供与は起こっていないと結論される．

(3) 銅イオン交換ゼオライト中の Cu^+ 種上への N_2 分子の可逆吸着における相互作用は，N_2 分子の窒素原子上の非結合性孤立電子対の，1価の銅イオンへの供与による σ 結合であることがわかった．

(4) アルカリ金属イオン交換ゼオライト中のアルカリ金属イオン種上への CO 分子の可逆吸着における相互作用は，CO 分子と，アルカリ金属イオンの正電荷の間のイオン－双極子間相互作用であり，アルカリ金属イオン周りの骨格酸素原子の配位数の違いによりアルカリ金属イオン－CO 分子間の相互作用の強さが異なることが示された．

参 考 文 献

1) A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, L. Carnelli, and C. O. Arean, *J. Phys. Chem.*, 98, 9577 (1994).

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

3) A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, and C. O. Arean, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88, 2959 (1992).

4) S. Bordiga, E. E. Platero, C. O. Arean, C. Lamberti, and A. Zecchina, *J. Catal.*, 137, 179 (1992).

5) C. Lamberti, S. Bordiga, F. Geobaldo, A. Zecchina, and C. O. Arean, *J. Chem. Phys.*, 103, 3158 (1995).

6) S. Bordiga, C. Lamberti, F. Geobaldo, A. Zecchina, G. T. Palomino, and C. O. Arean, *Langmuir*, 11, 527 (1995).

7) F. Wakabayashi, J. N. Kondo, K. Domen, and C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, 99, 10573 (1995).

8) S. Furuyama and K. Sato, *J. Phys. Chem.*, 86, 2498 (1982).

9) C. Morterra, V. Bolis, and G. Magnacca, *Langmuir*, 10, 1812 (1994).

10) A. G. Pelmenschikov and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, 97, 10678 (1993).

11) B. L. Trout, A. K. Chakraborty, and A. T. Bell, *J. Phys. Chem.*, 100, 17582 (1996).

12) M. Krossner and J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, 100, 6199 (1996).

13) L. Rodriguez-Santiago, M. Sierka, V. Branchadell, M. Sodupe, and J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1545 (1998).

14) W. F. Schneider, K. C. Hass, R. Ramprasad, and J. B. Adams, *J. Phys. Chem.*, 100, 6032 (1996).

15) K. C. Hass and W. F. Schneider, *J. Phys. Chem.*, 100, 9292 (1996).

16) R. Ramprasad, W. F. Schneider, K. C. Hass, and J. B. Adams, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1940 (1997).

17) H. V. Brand, A. Redondo, and P. J. Hay, *J. Phys. Chem. B*, 101, 7691 (1997).

18) S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss, L. E. Iton, and M. K. Erhardt, *J. Phys. Chem.*, 100, 6663 (1996).

19) A. M. Ferrari, K. M. Neyman, and N. Rosch, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9292 (1997).

20) A. M. Ferrari, K. M. Neyman, S. Huber, H. Knozinger, and N. Rosch, *Langmuir*, 14, 5559 (1998).

21) A. M. Ferrari, P. Ugliengo, and E. Garrone, *J. Chem. Phys.*, 105, 4129 (1996).
22) B. Civalleri, E. Garrone, and P. Ugliengo, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2373 (1998).
23) T. Kanougi, H. Tsuruya, Y. Oumi, A. Chatterjee, A. Fahmi, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, 130-132, 561 (1998).
24) L. M. Kustov, V. B. Kazansky, S. Beran, L. Kubelkova, and P. Jiru, *J. Phys. Chem.*, 91, 5247 (1987).
25) D. M. Bishop and S. M. Cybulski, *Chem. Phys. Lett.*, 230, 177 (1994).
26) F. Jousse, A. V. Larin, and E. C. de Lara, *J. Phys. Chem.*, 100, 238 (1996).
27) K. J. Farnworth and P. J. O'Malley, *J. Phys. Chem.*, 100, 1814 (1996).
28) B. Smit, L. D. J. C. Loyens, and G. L. M. M. Verbist, *Faraday Discuss.*, 106, 93 (1997).
29) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Konno, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, 99, 10621 (1995).
30) P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, and S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 10003 (1994).
31) S. H. Strauss, *Chemtracts-Inorg. Chem.*, 10, 77 (1997).
32) M. R. Churchill, B. G. DeBoer, F. J. Rotella, O. M. A. Salah, and M. I. Bruce, *Inorg. Chem.*, 14, 2051 (1975).
33) R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. Folting, T. H. Lemmen, and K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3503 (1983).
34) Y. Duan, K. Zhang, and X. Xie, *Surf. Sci.*, 321, L249 (1994).
35) K. Horn, J. Dinardo, W. Eberhardt, H. -J. Freund, and E. W. Plummer, *Surf. Sci.*, 118, 465 (1982).

第8章

総　括

銅イオンでイオン交換したZSM-5ゼオライト（CuZSM-5）はNOx分解触媒として高い活性をもつ物質であることが知られている．しかし，NOx分解反応における活性サイトの状態や活性サイトを生じるメカニズムについては未だ不明な点が多く，現在も多くの研究者がこの問題の解明に取り組んでいる．また一方で，最近，真空熱処理したCuZSM-5が室温でもN_2を強く吸着するという特異な性質をもっていることが明らかになってきた．

このような注目すべき触媒活性や吸着特性を示すCuZSM-5であるが，そのような性質の発現の源であると考えられるCuZSM-5中の銅イオン種の状態に関しては，例えば熱処理による状態変化，銅イオン交換率やゼオライト中のSi/Al比の違いによる状態変化など，解明されるべき問題が数多く残されている．よって，これらの問題を解決することは，CuZSM-5の有する様々な吸着特性や触媒活性における活性サイトの状態およびその形成のメカニズムを解明するうえで有益な情報を提供するものである．

本論文は，上述したような背景のもとに，CuZSM-5のN_2およびCOに対する吸着特性を明らかにするとともに，その吸着機構ならびに吸着サイトの状態を解明することを目的として行われた研究をまとめたものである．

本論文は，以下に示すような8章で構成されており，各章を要約すれば次のようである．

第1章では，本論文の緒論として，研究の背景，関連分野における研究の概要，本研究の目的および構成について述べた．

第2章では，本研究における実験で用いた試料ならびに測定法と測定条件などについて詳細に述べた．

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ゼオライト中の銅イオン種の状態に関して，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状態の変化について検討した結果を述べた．さらに，真空熱処理によって

CuZSM-5中に形成される1価の銅イオン種 (Cu^+ 種) について，XANESスペクトルの解析による定量的な考察を行った．そして，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種は2個の2価の銅イオンが2個の水酸基によって架橋され，さらにそれぞれの銅イオンに2個の水分子が配位した構造をもつ化学種 (ダイマー種) が形成されていることを明らかにした．この種は真空熱処理過程において1価に還元されることも明らかになり，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の種 ($O_{(L)2}Cu^+$ 種および $O_{(L)3}Cu^+$ 種) としてゼオライト中のイオン交換サイト上に存在することを述べた．さらに，873 Kでの真空熱処理により，CuZSM-5ゼオライト中に存在するすべての銅イオン種のうち約70%が1価に還元されることを明らかにした．

第4章では，CuZSM-5ゼオライト中に真空熱処理により形成された Cu^+ 種が呈する気体吸着特性を明らかにし，またZSM-5ゼオライト中のイオン交換サイトについての考慮も含めて，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観点から議論した．その結果，真空熱処理したCuZSM-5と N_2 分子との間の室温における相互作用 (吸着初期の微分吸着熱の値で70 kJ mol^{-1} を与える) は，これまでに報告されている例と比較して，固体表面と N_2 分子との相互作用としてはかなり強いものであり，またその際，真空熱処理による還元で形成された Cu^+ 種が吸着サイトとして作用していることを明示した．Cu^+ 種と強く相互作用することが知られているCOをプローブ分子として用いた実験より，Cu^+ 種1個に対し，1個のCO分子が不可逆的に吸着すること，またCOガスの存在下においては，1個のCO分子が不可逆的に吸着している Cu^+ 種上にさらにもう1個のCO分子が可逆的に吸着し，$[O_{(L)n}Cu(CO)_2]^+$ 種 ($O_{(L)}$: 格子酸素原子) が形成されることを明らかにした．さらに，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種類存在し，そのうちの2種類は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100 kJ mol^{-1} の微分吸着熱を与え，また，IRスペクトルにおいて2159と2151 cm^{-1} にCO伸縮振動による吸収バンドを与える) で，そしてもう1種類はZSM-5ゼオライト中のsilica-likeな性質をもつ表面部分に存在する Cu^+ 種 (100～60 kJ mol^{-1} の微分吸着熱，2135 cm^{-1} にCO吸収バンドを与える) であることがわかった．3章における結論を考慮して，ゼオライト骨格酸素原子の配位数の違いが与える Cu^+ 種の電荷への影響を検討し，$O_{(L)2}Cu^+$ 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バンドが2159 cm^{-1}，$O_{(L)3}Cu^+$ 種の場合では2151 cm^{-1} に現れることを明らかにした．

第5章では，銅イオン交換率およびSi/Al比の異なるCuZSM-5ゼオライトについて，銅イオン交換率およびSi/Al比と試料中に形成される Cu^+ 種の状態との関連を主にCO吸着

特性により検討した．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 N_2 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した．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 $O_{(L)3}Cu^+$ 種それぞれのCuZSM-5中における比率は銅イオン交換率により異なり，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 $O_{(L)2}Cu^+$ 種 [2159 cm^{-1} にIRのCO吸収バンドを与え，20800 cm^{-1} に発光バンドを与える種] 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 $O_{(L)3}Cu^+$ 種 [2151 cm^{-1} にIRのCO吸収バンドを与え，18500 cm^{-1} に発光バンドを与える種] の比率が高くなることがわかった．また，2135 cm^{-1} のCO吸収バンドおよび19600 cm^{-1} の発光バンドを与える種はZSM-5ゼオライト中のsilica-likeな性質をもつ表面部分に存在する Cu^+ 種であることがわかった．さらに，室温における N_2 吸着で吸着サイトとしてはたらく Cu^+ 種は $O_{(L)3}Cu^+$ 種であることが明らかになった．Si/Al比がさらに高いCuZSM-5においては，ZSM-5ゼオライト中のアルミニウム原子の原子間距離が離れすぎるために水酸基で架橋された2価の銅イオンのダイマー種が形成されにくく，したがって，ダイマー種を多く含有する試料において形成される $O_{(L)3}Cu^+$ 種よりも $O_{(L)2}Cu^+$ 種が試料中に高い割合で形成されることがわかった．Yゼオライトの骨格構造を有するが，Si/Al比の高いUSYゼオライトを銅イオン交換したCuUSYにおいても真空熱処理により室温における N_2 の吸着サイトとしてはたらく Cu^+ 種が形成されることもわかった．

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とともに，Cu^+ 種の状態およびNO分解活性に与える酸素処理の影響についても明らかにした．真空熱処理後のCuZSM-5中のNO吸着およびNO分解に対する活性サイトは Cu^+ 種であり，NOガスの平衡圧の違いにより，異なる種類のNO分解反応が進行していること，さらにNO分解反応は Cu^+ 種の酸化を伴う反応であることがわかった．また，比較的近い位置に存在している $O_{(L)2}Cu^+$ 種と $O_{(L)3}Cu^+$ 種が対となってNO分解活性サイトとしてはたらくことが示唆された．Cu^+ 種は酸素処理によって酸化されて2価の銅イオン種となるが，その後873 K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．しかし，NO分解活性サイトであるイオン交換サイト上の Cu^+ 種の一部が，活性をもたない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 Cu^+ 種に変化することが示唆され，その結果，室温における N_2 生成をともなうNO分解活性は酸素処理前の試料と較べて低下することが明らかにされた．

第7章では，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した．CuZSM-5ゼオライトへのCOの不可逆吸着，銅イオン交換ゼオライトへの室温におけるN_2の可逆吸着，およびアルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへのCOの可逆吸着のそれぞれについて，吸着分子の伸縮振動周波数に対する微分吸着熱の値をプロットすると，両者の間には直線関係が成り立つことがわかった．このことは，それぞれの吸着においては，吸着分子と吸着サイトとの間の相互作用の性質が同じであることを示している．しかし，直線の傾きがすべて異なっていることから，相互作用の性質はそれぞれの吸着ごとに異なっていることが示唆された．CuZSM-5中のCu^+種上へのCO分子の不可逆吸着と，銅イオン交換ゼオライト試料中のCu^+種上へのN_2分子の可逆吸着においては，COおよびN_2分子から電子を1価の銅イオンへ供与することによるσ結合であることを推論した．どちらの吸着系においても金属から配位子への電子の逆供与はないが，伸縮振動周波数に対する微分吸着熱の値のプロットにおける直線の傾きの符号が逆になるのは，COおよびN_2分子それぞれにおいて結合に関与している電子軌道の性質が異なることに起因する．アルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへのCO吸着において，IR吸収バンドの波形解析データをもとに微分吸着熱曲線の詳細な解析を行うことで，異なる状態にある2種類のアルカリ金属イオン上の吸着種それぞれについての固有の微分吸着熱の値を得ることができた．アルカリ金属イオン種とCO分子との間の相互作用はイオン–双極子間相互作用であり，また骨格酸素原子の配位数の違いによりアルカリ金属イオン–CO分子間の相互作用の強さが異なることが示唆された．これらのことは，CuZSM-5へのCO不可逆吸着における，Cu^+種周りの骨格酸素原子の配位状態の違いと相互作用の強さとの関係を考える場合においても矛盾のないものであることがわかった．

第8章は本章で，1章から7章までの総括を行った．

謝　辞

本研究を遂行するにあたり，厳しくそして適切な御指導と暖かい励ましを賜りました岡山大学理学部附属界面科学研究施設 長尾眞彦教授に心から感謝いたします．先生御自身の研究に対する姿勢を学べたことは，自分にとって大きな財産となりました．また，私の研究に関しまして多くの貴重な御意見をいただきました岡山大学理学部附属界面科学研究施設 田口秀樹助教授に深く感謝いたします．

岡山大学理学部化学科 黒田泰重助教授には，研究に取り組む上での指針付けから実験結果に対する検討に至るまで懇切な御指導と御討論を賜りましたことに対して心から感謝いたします．

本研究を遂行する上で多大なるご協力を賜りました岡山大学理学部化学科 吉川雄三教授，岡山大学理学部化学科 前田裕宣教授，高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光研究施設 野村昌治助教授，宇佐美徳子助手に厚く御礼申し上げます．

共に研究を遂行し御協力いただいた岡山大学理学部附属界面科学研究施設粉体物性学研究室の諸先輩，同輩ならびに後輩の皆様に深く感謝いたします．

最後に，現在に至るまで暖かく見守ってくれた私の家族に感謝いたします．

参考論文

論文発表

1. Calorimetric study of water two-dimensionally condensed on the homogeneous surface of a solid
   M. Nagao, R. Kumashiro, T. Matsuda, and Y. Kuroda
   Thermochim. Acta, 253, 221-233 (1995).

2. Specific Feature of Copper Ion-Exchanged Mordenite for Dinitrogen Adsorption at Room Temperature
   Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Konno, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, and M. Nagao
   J. Phys. Chem., 99, 10621-10628 (1995).

3. Characterization of Active Sites on Copper Ion-Exchanged Mordenite for Dinitrogen Adsorption by Using CO as a Probe Molecule
   Y. Kuroda, H. Maeda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao
   J. Phys. Chem. B, 101, 1312-1316 (1997).

4. Stabilization of copper metal clusters in mordenite micropores: Water Treatment of evacuated copper ion-exchanged mordenite at 300 K
   Y. Kuroda, S. Konno, Y. Yoshikawa, H. Maeda, Y. Kubozono, H. Hamano, R. Kumashiro, and M. Nagao
   J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 2125-2130 (1997).

5. Specific Feature of Dielectric Behavior of Water Adsorbed on Ag_2O Surface
   Y. Kuroda, T. Watanabe, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, H. Hamano, and M. Nagao
   Langmuir, 13, 3823-3826 (1997).

6. Analysis of Active Sites on Copper Ion-Exchanged ZSM-5 for CO Adsorption through IR and Adsorption-Heat Measurements
   Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao
   J. Phys. Chem. B, 101, 6497-6503 (1997).

7. Development of a site-selective copper-ion-exchanging method for HZSM-5 by vapourization of a hexafluoroacetylacetonato-copper complex
   Y. Kuroda, K. Yagi, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao
   Chem. Commun., 1997, 2241-2242.

8. New Analysis of Oxidation State and Coordination Environment of Copper Ion-Exchanged in ZSM-5 Zeolite
   R. Kumashiro, Y. Kuroda, and M. Nagao
   J. Phys. Chem. B, 103, 89-96 (1999).

9. Characterization of Active Sites on Copper-ion-exchanged ZSM-5-type Zeolite for NO Decomposition Reaction
   Y. Kuroda, R. Kumashiro, T. Yoshimoto, and M. Nagao
   Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 649-656 (1999).

10. Characterization of Specific N_2-Adsorption Site Existing on CuZSM-5 Type Zeolite: Effect of Ion-exchanging Level on Adsorption Properties
Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, and M. Nagao
J. Phys. Chem. B, in press.

報告書等

1. Stabilization of Copper Metal Clusters in Mordenite Nanopores: Water Treatment of Evacuated Copper-ion-exchanged Mordenite at 300 K
Y. Kuroda, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, Y. Kubozono, Y. Yoshikawa, and M. Nagao
Photon Factory Activity Report, No.12, 1994, 200.

2. Change of the Structure of Copper Ion Species in ZSM-5 Zeolite due to Carbon Monoxide Adsorption
R. Kumashiro, Y. Kuroda, H. Hamano, H. Maeda, Y. Yoshikawa, and M. Nagao
Photon Factory Activity Report, No.13, 1995, 160.

3. Change of the States of Copper Ion in ZSM-5 Zeolite during Oxygen Treatment and Nitric Oxide Adsorption
R. Kumashiro, H. Hamano, T. Yoshimoto, T. Mori, K. Hirata, Y. Kuroda, and M. Nagao
Photon Factory Activity Report, No.14, 1996, 196.

4. Effect of Si/Al Ratio on the States of Copper Ion Supported on Silica-Alumina Samples
T. Mori, R. Kumashiro, K. Yagi, H. Hamano, K. Hirata, Y. Kuroda, and M. Nagao
Photon Factory Activity Report, No.15, 1997, 235.

5. XAFS Study on the State of Copper Ion in CuZSM-5 in the Evacuation-Oxidation-Reevacuation Processes
R. Kumashiro, H. Hamano, T. Mori, K. Yagi, K. Hirata, Y. Kuroda, and M. Nagao
Photon Factory Activity Report, No.15, 1997, 236.

6. XAFS Study on the States of Copper(I) Ion Exchanged in ZSM-5 Zeolite Using $Cu(hfac)_2$ Complex
K. Yagi, R. Kumashiro, H. Hamano, T. Mori, K. Hirata, Y. Kuroda, and M. Nagao
Photon Factory Activity Report, No.15, 1997, 237.

口頭発表（ *: 演者 ）

［国際会議等］

1. Calorimetric Study of Water Two-dimensionally Condensed on the Homogeneous Surface of Solid
M. Nagao, R. Kumashiro, T. Matsuda, and Y. Kuroda
The International and the Third Sino-Japanese Joint Symposium on Thermal Measurements (Xi'an, China; June, 1994)

2. Stabilization of Copper Metal Clusters in Mordenite Nanopores: Water Treatment of Evacuated Copper Ion-Exchanged Mordenite at 300 K
Y. Kuroda, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, Y. Yoshikawa, and M. Nagao
2nd International Symposium on Effect of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solid (Zakopane, Poland; September, 1995)

3. Calorimetric Study of Dinitrogen Adsorption on Copper-Ion-Exchanged ZSM-5 at Room Temperature
R. Kumashiro,* Y. Kuroda, and M. Nagao
14th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (Osaka, Japan; August, 1996)

4. Detection of Active Sites on Copper Ion-exchanged ZSM-5 for CO and N_2 Adsorption through Adsorption-Heat Measurement
Y. Kuroda, R. Kumashiro, Y. Yoshikawa, and M. Nagao
Pacific Basin Workshop on Adsorption Science and Technology (Kisarazu, Japan; May, 1997)

［国内学会等］

1. 銅イオン交換モルデナイトへの窒素吸着
黒田泰重，熊代良太郎，長尾眞彦
第29回熱測定討論会 (1993年10月)

2. 室温でのイオン交換ゼオライトへの窒素の吸着熱
黒田泰重，熊代良太郎,* 長尾眞彦
日本化学会第67春季年会 (1994年3月)

3. 室温における銅イオン交換ゼオライト中の窒素の吸着状態の解析
熊代良太郎,* 黒田泰重，吉川雄三，長尾眞彦
第47回コロイドおよび界面化学討論会 (1994年10月)

4. Ag_2O 表面上の吸着水の特異な誘電挙動
黒田泰重，渡部泰裕，熊代良太郎，吉川雄三，長尾眞彦
第47回コロイドおよび界面化学討論会 (1994年10月)

5. 銅イオン交換ZSM-5ゼオライトへの窒素および一酸化炭素の吸着熱
熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第30回記念熱測定討論会 (1994年11月)

6. 銅型イオン交換ゼオライトの窒素吸着特性
黒田泰重，吉川雄三，熊代良太郎，長尾眞彦
第10回ゼオライト研究発表会 (1994年11月)

7. 水蒸気吸着によるゼオライト中の銅イオンの状態変化
黒田泰重，熊代良太郎,* 前田裕宣，吉川雄三，長尾眞彦
日本化学会第69春季年会 (1995年3月)

8. Cu_2O 表面上の物理吸着水の誘電挙動
片岡大輔，黒田泰重，吉川雄三，熊代良太郎，長尾眞彦
日本化学会第69春季年会 (1995年3月)

9. Ag_2O 表面上の吸着水の特異性
熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第31回熱測定討論会 (1995年10月)

10. 銅イオン交換ゼオライト中の窒素吸着サイト: XAFSおよび発光スペクトル測定による検討
熊代良太郎,* 黒田泰重，吉川雄三，長尾眞彦
第48回コロイドおよび界面化学討論会 (1995年10月)

11. 酸化亜鉛極性面上での水の二次元凝縮
森 俊謙，熊代良太郎，黒田泰重，吉川雄三，長尾眞彦
第48回コロイドおよび界面化学討論会 (1995年10月)

12. モルデナイトナノポア中での銅クラスター形成: 室温での水蒸気処理
黒田泰重，吉川雄三，熊代良太郎，長尾眞彦
第11回ゼオライト研究発表会 (1995年11月)

13. 銅イオン交換Y型ゼオライトへの窒素の特異吸着と吸着サイト解析
熊代良太郎,* 黒田泰重，吉川雄三，長尾眞彦
日本化学会第70春季年会 (1996年3月)

14. 銅イオン交換ゼオライト中の N_2 特異吸着サイトの解析: CO吸着熱による検討
熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第49回コロイドおよび界面化学討論会 (1996年9月)

15. 吸着熱測定による銅イオン交換ZSM-5中の窒素特異吸着サイトの解析
熊代良太郎，黒田泰重，長尾眞彦
第32回熱測定討論会 (1996年11月)

16. COをプローブとして用いたCuZSM-5中の N_2 特異吸着サイトの解析
熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第12回ゼオライト研究発表会 (1996年11月)

17. 窒素吸着特異性を有する銅イオン交換ZSM-5型ゼオライト中のイオン交換サイトの状態
黒田泰重，熊代良太郎，吉川雄三，長尾眞彦
日本吸着学会第10回研究発表会 (1996年11月)

18. COをプローブ分子としたCuZSM-5上のNO吸着活性サイトの解析
熊代良太郎,* 吉本武史，黒田泰重，長尾眞彦
日本化学会第72春季年会 (1997年3月)

19. COおよび N_2 吸着測定によるCuZSM-5中の NO_X 分解活性サイト解析
黒田泰重，熊代良太郎，長尾眞彦
日本吸着学会・日本イオン交換学会連合年会 (1997年10月)

20. CuZSM-5中の窒素吸着サイト
熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第50回コロイドおよび界面化学討論会 (1997年10月)

21. 銅イオン交換Y型ゼオライトにおける窒素吸着サイトの形成
大原崇典，熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第50回コロイドおよび界面化学討論会 (1997年10月)

22. SiO_2 および SiO_2-Al_2O_3 上に担持された銅イオンの状態解析
森 俊謙，黒田泰重，吉川雄三，熊代良太郎，長尾眞彦
第50回コロイドおよび界面化学討論会 (1997年10月)

23. サイト選択的にイオン交換した銅型ZSM-5の調製
矢木一範，黒田泰重，吉川雄三，熊代良太郎，長尾眞彦
第50回コロイドおよび界面化学討論会 (1997年10月)

24. 吸着熱および赤外線吸収スペクトルによるZSM-5中のCu-CO間の結合状態の評価
黒田泰重，熊代良太郎，長尾眞彦
第33回熱測定討論会 (1997年11月)

25. 銅イオン交換ゼオライト中の窒素特異吸着サイト:窒素吸着熱測定および分光学的測定による解析
熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第33回熱測定討論会 (1997年11月)

26. 吸着熱および分光学的測定による交換イオンの状態におよぼす担体効果の検討
森 俊謙，熊代良太郎，黒田泰重，吉川雄三，長尾眞彦
第33回熱測定討論会 (1997年11月)

27. NOx分解サイトとしてのCuZSM-5中の Cu^+ 種の役割
熊代良太郎,* 矢木一範，黒田泰重，長尾眞彦
第13回ゼオライト研究発表会 (1997年11月)

28. 銅イオン交換ゼオライト中のイオン交換サイト: 特異吸着現象での役割
黒田泰重，熊代良太郎，吉川雄三，長尾眞彦
第13回ゼオライト研究発表会 (1997年11月)

29. 熱処理および酸素処理過程でのゼオライト中の銅イオン種の状態解析: 吸着特性との関連
熊代良太郎,* 黒田泰重，吉川雄三，長尾眞彦
日本化学会第74春季年会 (1998年3月)

30. $Cu(hfac)_2$ 錯体によるZSM-5ゼオライト上への銅(I)イオン担持
矢木一範，黒田泰重，熊代良太郎，吉川雄三，長尾眞彦
日本化学会第74春季年会 (1998年3月)

31. ZSM-5ゼオライトの$Cu(hfac)_2$によるサイト選択的イオン交換とNO分解
矢木一範，熊代良太郎，黒田泰重，吉川雄三，長尾眞彦
第51回コロイドおよび界面化学討論会 (1998年9月)

32. CuZSM-5のNO，CO吸着特性におよぼす酸素処理の影響
熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第51回コロイドおよび界面化学討論会 (1998年9月)

33. CuZSM-5中の銅イオンの状態およびガスの吸着状態の解析
熊代良太郎,* 黒田泰重，長尾眞彦
第1回XAFS討論会 (1998年10月)

34. アルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトのCO吸着熱
熊代良太郎,* 近藤亜紀，黒田泰重，長尾眞彦
第34回熱測定討論会 (1998年10月)

35. 銅イオン交換ZSM-5によるNO分解反応における活性サイトの解析
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 (1998年11月)