

## 論文の内容の主旨

### 論文題目

**Time-resolved energy-dispersive XAFS study on the structural change processes of Cu and Mo species in zeolites during catalysts preparation**  
(エネルギー分散型時間分解 XAFS 法による触媒調製過程におけるゼオライト内の Cu 及び Mo 種の構造変化過程に関する研究)

氏名 山口 有朋

担持金属触媒の調製過程における活性金属前駆体の動的挙動を調べることは、高活性触媒の開発や担持金属種の表面化学的特性を明らかにする上で重要である。しかし、触媒上の吸着種の動的挙動に関しては赤外分光法などにより研究されているが、触媒自身の活性金属サイトの局所構造の時間分解測定については研究例は少ない。

X 線吸収微細構造 (XAFS) は吸収元素の周りの局所構造を調べる手法として、触媒などに応用されている。通常の XAFS 測定は白色 X 線を平板結晶に当て、Bragg の条件を満たすエネルギーを持つ光で試料による X 線の吸収を測定し、平板結晶を回転させることによりエネルギーを 1 点 1 点変化させスペクトルを測定している。この方法はスペクトルの測定に数十分かかるため、反応の前後、あるいは、触媒調製過程の前後の構造は測定できるが、ダイナミックな構造変化の *in situ* 測定は不可能である。

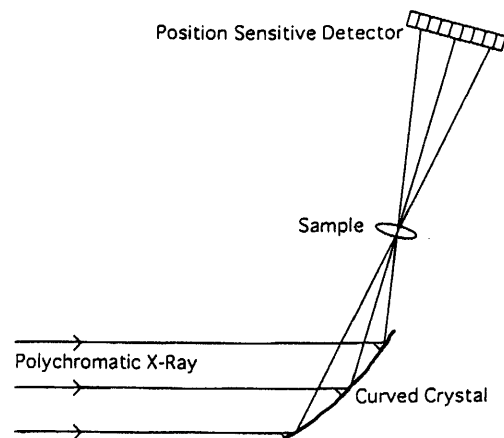


図1 エネルギー分散型XAFSの模式図.

エネルギー分散型 XAFS (DXAFS) (図 1) は白色光を湾曲結晶にあて、position sensitive detector で一挙に XAFS スペクトルを測定する方法であり、測定時間を数 10 ミリ秒にまで短縮でき、時間変化を追跡する上では遥かに有利である。

私は博士課程において、DXAFS 装置を高エネルギー加速器研究機構(KEK)で作製し、イオン交換法で調製した Cu-ZSM-5 の還元過程における構造変化、および CVD 法により調製した  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Y-type-zeolites}$  の昇温脱カルボニル過程の構造変化の時間分解測定を行った。

#### [1. Cu-ZSM-5 の昇温還元過程]

Cu-ZSM-5 触媒は NO 分解触媒として高い活性を示すことが知られており、様々な研究が行われている。NO 分解反応においては Cu の酸化還元状態が重要な役割を果たしていると考えられるが、Cu-ZSM-5 の還元過程における Cu の周りの局所構造については依然不明のままである。本研究では、焼成後に Cu-ZSM-5 に存在するとされる孤立  $\text{Cu}^{2+}$  イオン(A)、CuO 粒子(B)がそれぞれ主に存在する 2 種類の試料を調製して、Cu の初期状態によりどのように還元過程が異なるかを検討した。

図 2 に Cu-ZSM-5 (A) を水素 (5.3 kPa) 存在下、 $5 \text{ K min}^{-1}$  で昇温還元したときの Cu K-edge DXAFS スペクトルを示す。各スペクトルの測定時間は 1 秒である。図 2 の一連の DXAFS スペクトルから、還元により Cu の電子状態および局所構造が変化していることがわかる。バックグラウンドをさし引いて、 $k^3$  の重みをかけてフーリエ変換したときのスペクトルを図 3 に示す。Cu-O 結合のピークが 420 K 付近で減少し、560 K 付近で Cu-O 結合のピークが Cu-Cu 結合のピークに変化していく過程が観測できた。さらに詳細な情報を得るためにこれらのフーリエ変換曲線をカーブフィットし、得られた配位数と結合距離の温度変化を図 4 に示す。はじめに 0.195 nm に Cu-O 結合が観測され、この結合の配位数は 400-450 K で半減し、550-650 K でさらに減少した。この 2 段階目の変化の時、0.251 nm に Cu-Cu 結合が観測され、その配位数は温度と共に急激に増大した。これらのことは、ZSM-5 の細孔内に存在する孤立した  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが 400-450 K で還元され、孤立した  $\text{Cu}^+$  イオンになり、その後 550-650 K で  $\text{Cu}^+$  イオンが Cu 金属微粒子に還元されたことに対応している。

透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定により還元前に CuO 微粒子が ZSM-5 の表面に存在することが

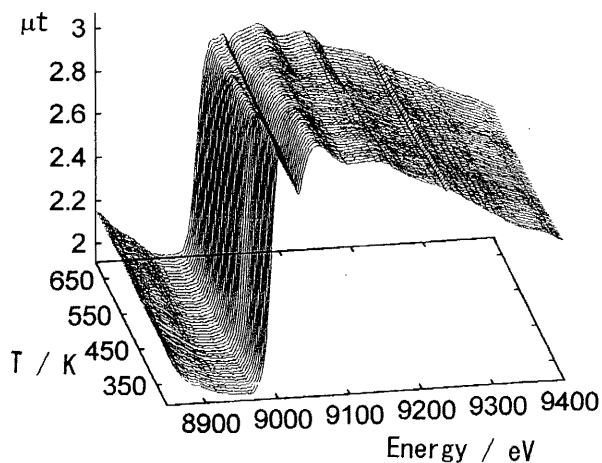


図 2 Cu-ZSM-5 (A) の昇温還元中の DXAFS スペクトル.

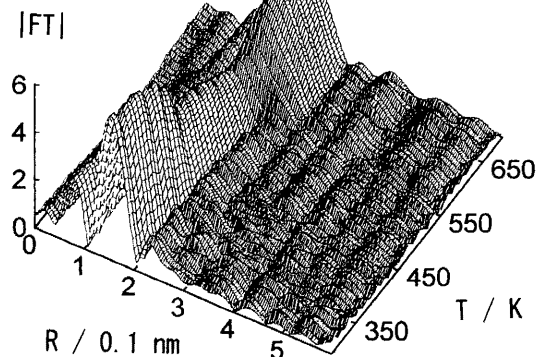


図 3 Cu-ZSM-5 (A) の昇温還元中の DXAFS フーリエ変換.

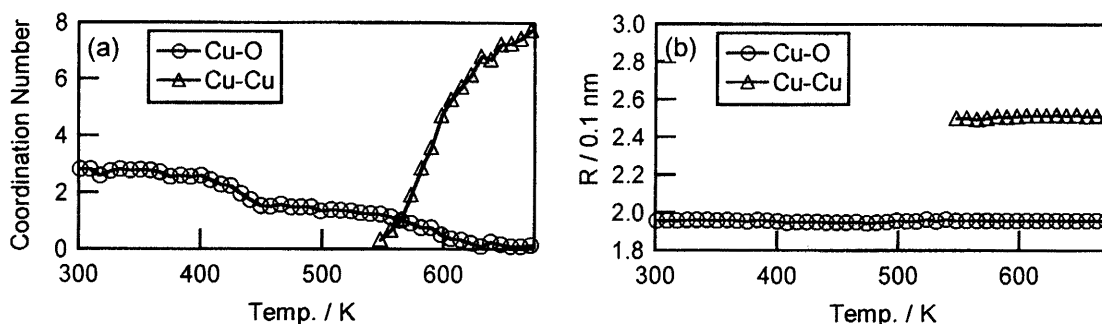


図4 Cu-ZSM-5(A)の昇温還元中のDXAFSスペクトルのカーブフィットの結果；  
(a)：配位数；(b)：結合距離。

わかっている Cu-ZSM-5(B) を試料として、同様の実験を行った。はじめに CuO 微粒子に帰属できる Cu-O 結合と Cu-(O)-Cu 結合が観測され、これらの結合の配位数は 450 K 付近で急激に減少した。このとき Cu 金属微粒子に帰属できる Cu-Cu 結合の配位数が急激に増大した。CuO 微粒子は直接 Cu 金属微粒子に還元されることを示唆している。

XAFS から得られる情報はすべての Cu の平均化されたものなので、Cu 金属微粒子の Cu-Cu 結合の配位数は、カーブフィットにより得られた Cu-Cu 結合の配位数を Cu 金属微粒子に寄与している Cu の割合で割ることにより求められる。その割合は、測定した XANES スペクトルを価数の異なる XANES スペクトルの線形結合であらわし、各係数から求めた。

Cu-ZSM-5(A) では Cu<sup>+</sup>イオンの還元のための初期の段階、550 K では Cu 金属微粒子の配位数はおよそ 3 であり、その後徐々に増大し、670 K ではほぼ 8 になった。Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup> の初期の段階では ZSM-5 の細孔内に Cu<sub>4-6</sub> 程度の大きさのクラスターを作り、その後 ZSM-5 の表面に拡散して、Cu 金属微粒子へと成長したものと考えられる。TEM 測定からも還元後は直径 10-20 nm の Cu 金属微粒子が ZSM-5 の表面に存在することが観測された。10-20 nm の Cu 金属微粒子の Cu-Cu 結合は 12 であるので、還元後も一部の Cu クラスターはゼオライト細孔内に安定化され表面に出てきていないものと考えられる。

Cu-ZSM-5(B) の Cu 金属微粒子の配位数の変化から、還元が始まる初期の段階で配位数がおよそ 9 で、その後、温度上昇による配位数の変化は観測されなかった。ZSM-5 の表面に存在している CuO 微粒子は一段階で Cu 金属粒子に還元されその大きさは還元温度が上昇してもほとんど変化しないことが明らかになった。

## [2. Mo(CO)<sub>6</sub>/Y-type-zeolites の脱カルボニル過程]

Mo(CO)<sub>6</sub> はゼオライト細孔内で容易に脱カルボニルが進行するので、高分散した Mo 種を調製するのに適している。Y 型ゼオライトのスーパーケージと呼ばれる空孔内に Mo(CO)<sub>6</sub> を CVD 法により導入すると、スーパーケージあたり Mo(CO)<sub>6</sub> が 2 分子入ることが知られている。本研究では NaY および HY ゼオライトを用いて、脱カルボニル過程を DXAFS 法により追跡し、活性金属前駆体の動的挙動を検討した。

図 5 に Mo(CO)<sub>6</sub>/NaY 及び Mo(CO)<sub>6</sub>/HY を排気下 5 K min<sup>-1</sup> で昇温したときの Mo K-edge DXAFS スペクトルのフーリエ変換曲線を示す。Mo(CO)<sub>6</sub>/NaY の脱カルボニル過程においては、Mo(CO)<sub>6</sub> は 400 K 付近で中間体構造に変化することが明らかになった。フーリエ変換曲線をカーブフィットした結果より、この中間体は Mo(CO)<sub>3</sub>(O<sub>L</sub>)<sub>3</sub> (O<sub>L</sub>:ゼオライトの格子酸素原子)

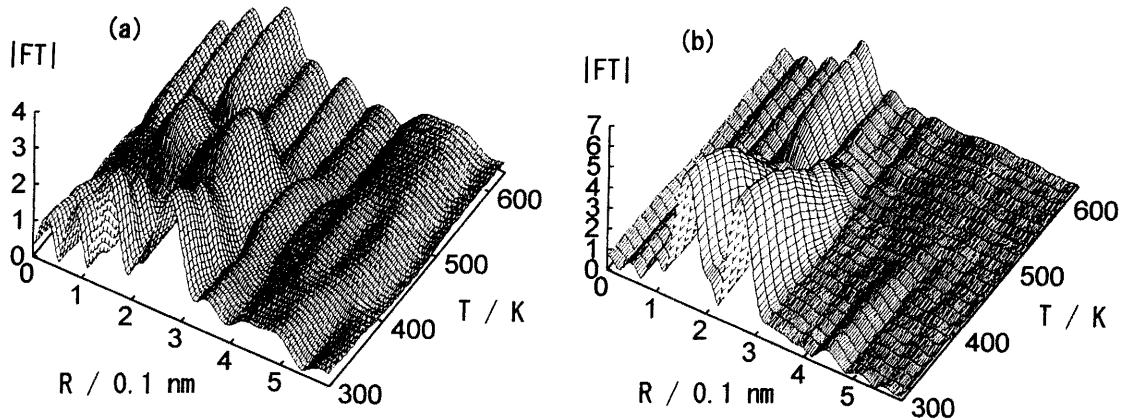


図5 Mo(CO)<sub>6</sub>/NaY(a), Mo(CO)<sub>6</sub>/HY(b)の脱カルボニル過程DXAFSフーリエ変換。

であり、Mo-CおよびMo-(C)-Oの結合距離が0.192及び0.309 nmであることがわかった。これらはMo(CO)<sub>6</sub>分子よりもそれぞれ約0.01 nm短くなっている。この現象はMo原子からCO配位子へのd→π\* 逆供与が増したためであると考えられる。この中間体Mo(CO)<sub>3</sub>(O<sub>l</sub>)<sub>3</sub>は520 K付近でさらに脱カルボニルが進行しMo<sub>2</sub>(C)O<sub>x</sub>へ変換する。一方、Mo(CO)<sub>6</sub>/HYの脱カルボニル過程においては、Mo(CO)<sub>6</sub>は中間体構造は経由せずに脱カルボニルが進行することがわかった。また、脱カルボニル後においてもMo-Mo結合は観測されなかった。これらのことからMo(CO)<sub>6</sub>/HYの脱カルボニルはMo(CO)<sub>6</sub>分子とゼオライト内のプロトンの反応により進行していることが示唆される。

### [3. 結論]

1. ZSM-5の中に存在するCu<sup>2+</sup>イオンは、Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup>のように2段階で還元される。ゼオライト細孔内で孤立したCu<sup>2+</sup>イオンは400-450 Kで孤立したCu<sup>+</sup>イオンに還元され、Cu<sup>+</sup>イオンは550-650 KでCu<sup>0</sup>に還元される。この2段階目の還元においてCu<sup>0</sup>はZSM-5の中で初めCu<sub>4-6</sub>クラスターを作り、その後Cu金属微粒子がゼオライトの表面に生成することがわかった。それに対して、Cu-ZSM-5の表面に存在するCuO微粒子は450 Kで直接Cu金属微粒子に還元されることがわかった。このときCu金属微粒子は還元温度が上昇しても成長しないことがわかった。
2. CVD法により調製したMo(CO)<sub>6</sub>/NaYは排気下で昇温するとMo(CO)<sub>6</sub> → Mo(CO)<sub>3</sub>(O<sub>l</sub>)<sub>3</sub> → Mo<sub>2</sub>(C)O<sub>x</sub>のように脱カルボニルが進行する。この中間体Mo(CO)<sub>3</sub>(O<sub>l</sub>)<sub>3</sub>(O<sub>l</sub>:ゼオライトの格子酸素原子)はMo-CおよびMo-(C)-Oの結合距離がMo(CO)<sub>6</sub>よりも短いことがわかった。一方、Mo(CO)<sub>6</sub>/HYは中間体構造は経由せずに脱カルボニルが進行し、脱カルボニル後においてもMo-Mo結合は観測されなかった。Mo(CO)<sub>6</sub>分子とゼオライト内のプロトンの反応により進行していると考えられる。
3. DXAFS測定により、ゼオライト内のCu及びMo種の構造変化について新たな情報が得られた。DXAFSは分散した金属サイトの触媒調製中の構造変化をその場観察するのに有効な手法であることが示された。