

論文審査の結果の要旨

氏名 山口有朋

本論文はエネルギー分散型時間分解 XAFS 装置を開発し、それを用いて、触媒調製中のゼオライト内 Cu および Mo 種の構造変化に関する研究を述べたもので6章から構成される。

第1章では、X線吸収微細構造(XAFS)法を触媒研究に応用する際の有効性と欠点が述べられ、時間分解 XAFS 法開発の必要性とエネルギー分散型 XAFS (DXAFS)法の利点を論じ、本論文の位置付けを与えている。

第2章では、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設で作製した DXAFS 装置について詳細に説明している。

第3章では、DXAFS 装置を用いた XAFS スペクトルの測定方法および DXAFS 装置の性能評価について述べている。

第4章では、Cu-ZSM-5 触媒の昇温還元中の構造変化を DXAFS 測定・解析した結果について述べている。焼成後に Cu-ZSM-5 に存在するとされる孤立 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ている。Cu-ZSM-5(A)を水素存在下、 5 K min^{-1} で昇温還元したときの Cu K-edge DXAFS スペクトルを、各スペクトルの測定時間1秒で測定している。スペクトルのフーリエ変換曲線をカーブフィットした結果から、ZSM-5 の細孔内に存在する孤立

した Cu^{2+} イオンは 400-450 K で還元され、0.195 nm の Cu-O 結合を持つ孤立した Cu^+ イオンになり、その後 550-650 K で Cu^+ イオンが 0.251 nm の Cu-Cu 結合を持つ Cu 金属微粒子に還元される事を見い出している。Cu-ZSM-5(B)では、CuO 微粒子が直接 Cu 金属微粒子に還元されることを見い出している。一方、XANES スペクトルも測定し、それが価数の異なる XANES スペクトルの線形結合で与えられると仮定して、それぞれの価数の Cu の割合をもとめ、その結果から Cu 金属微粒子の配位数を見積もっている。その結果、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ の初期の段階では、ZSM-5 の細孔内に $\text{Cu}_{4.6}$ 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する事を明らかにしている。一方、Cu-ZSM-5(B)では、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を明らかにした。

5章では、NaY および HY ゼオライトを用いて、吸着 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の脱カルボニル化過程を DXAFS 法により追跡している。 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ を排気下、5 K min^{-1} で昇温すると、 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{O}_L)_3$ (O_L :ゼオライトの格子酸素原子)が形成されており、Mo-C および Mo-(C)-O の結合距離が 0.192 及び 0.309 nm であることが分かった。この中間体 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{O}_L)_3$ は 520 K 付近でさらに脱カルボニル化が進行し $\text{Mo}_2(\text{C})\text{O}_x$ へ変換する。一方、 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ の脱カルボニル過程においては、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ は中間体を經由せずに脱カルボニル化が進行することが分かった。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、 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{HY}$ の脱カルボニル化は $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 分子とゼオラ

イト内のプロトンの反応により進行しモノマーとして分散されているとしている。

6章では、本論文全体の結論が述べられている。

以上、本論文は DXAFS 装置を作成し、それを用いてゼオライト内の Cu 及び Mo 種の昇温還元中あるいは昇温脱カルボニル化中の構造変化を時間分解測定し、解析することに成功したもので、触媒化学等の分野に対する貢献は大である。本論文の研究は、本著者が主体となって考え実験を行ったもので、本著者の寄与は極めて大きいと認める。よって、山口有朋氏は博士（理学）の学位を受ける資格があると判定する。