最新表面科学講座（第XXIV講）
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔4〕，131–138（2014）

ナノサイズの空間を有する無機化合物から発現する特異な性質 化学吸着（2）

黒田泰重*,†

*岡山大学大学院自然科学研究科（理学系） 岡山県岡山市北区津島中3-1-1（〒700-8530）
† Corresponding Author, E-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

（2013年12月12日受付，2014年1月30日受理）

要　　旨

粉体の固体無機化合物は触媒や吸着剤として使用されるので，これらの化合物の表面の特性を理解し，より高活性な物質の開発のためのデザインを行うことはきわめて重要である。これらの粉体表面で機能する活性点の解析法について，エネルギー・構造・電子状態の観点から説明する。引き続いて，これらの解析法と関連づけながら，金属イオン交換ゼオライト（とくに一価銅イオン，亜鉛種）が示す特異な化学吸着特性（窒素，キセノン，水素）を紹介する。とくに，室温での窒素吸着，キセノン化学吸着種，水素分子の活性化，原子状亜鉛や一価亜鉛種形成などの興味深い現象について述べる。

キーワード：吸着熱，XAFS法，DFT計算法，銅イオン交換MFI型ゼオライトによる室温での窒素およびキセノン吸着，亜鉛イオン交換MFI型ゼオライトによる水素の活性化

6. 研究例

6.1 銅イオン交換ゼオライトによる室温での窒素吸着[30-35]

銅イオン交換ゼオライトはNOxの分解反応における活性化反応の触媒や室温でのN_2特異吸着物質として機能する特異な機能を示すことがわかっている[36-40]。これらの現象において特異反応サイトとして働く種はCu^+であることが明らかになり，その活性サイトの状態解析は新規物質デザインなどを行ううえできわめて重要なことである。われわれはこれまで銅イオン交換ゼオライト（とくに，銅イオン交換MFI型ゼオライト：CuMFIと略記）の吸着・触媒特性の評価を行ってきた。一般に，ゼオライト中の交換イオンの状態は不均一であると考えられ，それらの評価をするにあたって，吸着熱測定はきわめて有効な手段である。そのような不均一な表面では，吸着熱は初期吸着の領域で高い吸着熱を示し，その後吸着量の増加にともなって単調に減少するものであると理解される。われわれも当初そのように考えていた。吸着等温線測定により，この試料はCOを化学吸着することがわかったので，交換された二価の銅イオンの一部は還元され，一価銅イオンとなることが推定された。そこで，まず，試料を真空中873 Kで熱処理した試料に対して，300 KでCO吸着熱と吸着量の同時測定を行った（図-9）。黒丸は，真空中873 K処理後300 Kで測定したCOの吸着等温線（一次吸着）に対応し，白丸は一次吸着後300 Kで真空排気し，その後300 Kで再度測定したCOの吸着等温線（二次吸着）に対応する。一次吸着は（可逆吸着＋不可逆吸着）を含み，二次吸着は可逆吸着のみを含む過程に対応する。すなわち，両者の差が不可逆吸着（化学吸着）過程になる。この図から，低圧領域で化学吸着が生ずる強い吸着サイトが存在することがわかる。驚くべきことに，このCuMFI粉体試料には，吸着熱が一定の値を示すサイト（エネルギー的に均一なサイト）が二種類存在する

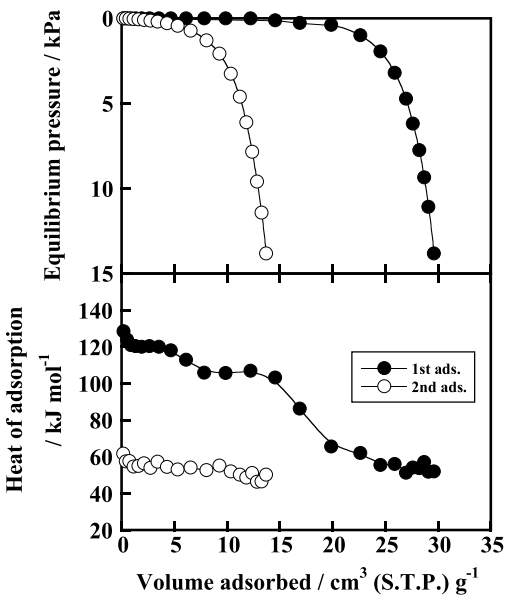
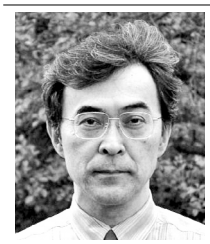


図-9　銅イオン交換MFI型ゼオライト（CuMFI）系への，300 Kにおける，一次・二次CO吸着等温線（上）および吸着熱と吸着量の関係（下）



〔氏名〕くろだ　やすしげ
〔現職〕岡山大学大学院自然科学研究科（理学系）教授
〔趣味〕お酒，愛犬との散歩，運動
〔経歴〕1977年広島大学大学院理学研究科博士課程前期化学専攻 修了。1978年広島大学大学院理学研究科博士課程後期化学専攻 中退。同年岡山大学理学部 助手。1994年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助手。1996年岡山大学大学院自然科学研究科 助教授。2003～2004年文部科学省在外研究員，Texas A&M University。2004年現職。

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material