

氏 名	横 道 泰 典
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1901 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical Studies on the Interaction Between NO and Metal-Loaded Zeolites (一酸化窒素 (NO) と金属担持ゼオライト間の相互作用に関する理論的検討)

論文調査委員 (主 査) 教授 山 邊 時 雄 教授 藤 本 博 教授 川 崎 昌 博

論 文 内 容 の 要 旨

近年、急速に進行する地球環境の破壊は人類にとって深刻な問題であり、窒素酸化物 (NO_x) は炭酸ガスと同様に化石燃料の燃焼時には必ず生成するため、それらへの対策は地球環境問題の大きな課題の一つである。1986 年に銅担持ゼオライト触媒 (Cu-ZSM-5) が助触媒や還元剤なしで NO_x の分解活性 (NO_x 直接分解活性) を示すことが見いだされて以来、反応機構等について様々な実験が行われてきたが、これらはまだ十分に解明されていない。本論文では ZSM-5 を中心とするゼオライトへの担持金属と NO 分子との相互作用に着目し、NO 分子が分解される基本的機構の考察、担持金属が NO_x 直接分解活性を持つ原因、有望な担持金属の探索、触媒失活要因について量子化学の立場から、一部実験を取り入れて行った研究をまとめたものである。論文は緒論、5 章、および結論より構成されている。

第 1 章では NO_x の主要成分である NO の分解反応機構を明らかにするために無触媒系における検討を行っている。まず Cu-ZSM-5 等の触媒の活性サイトの役割を触媒金属から NO への電子の供給であると推定し、反応中間体と考えられる種々の N₂O_yⁿ⁻ (x, y, n=0, 1, 2) について分子軌道法を用いて構造および活性化エネルギーを計算している。計算結果の解析により、NO の分解は Cu⁺ などの活性サイトに吸着した NO が金属からの電子移動により NO⁻ となり、もう 1 分子の NO と二量体を形成し O⁻ が脱離して N₂O となった後に、活性サイトから再び電子移動が起こって N₂O⁻ となり、さらに O⁻ が脱離して N₂ が生成するという機構を提案している。また酸素は O⁻ として生成することを IRC 解析によって確かめ、この O⁻ をいかに容易に O₂ として脱離させるかが高活性触媒開発の鍵となることを示している。

第 2 章では、Cu-ZSM-5 のモデルとして Cu⁺[Al(OH)₄]⁻ を用い、NO 分子の吸着解離反応を中心に、Hartree-Fock 法で計算を行い、モデルの構造や NO の吸着状態、および電子状態について考察し、実験的に指摘されている触媒の酸素被毒の機構を計算によって裏付けている。

第 3 章では、第 2 章で取り扱ったモデルを、密度汎関数法を用いて計算を行っている。NO より誘導される種々の活性種の Cu-ZSM-5 モデルへの吸着構造や吸着エネルギーを検討し、電子状態の解析等より考察を加え、Cu-ZSM-5 の触媒活性の原因は、Cu⁺ がゼオライト骨格に担持されることによって、Cu⁺ の HOMO (d¹⁰) がゼオライト骨格の酸素原子と相互作用して縮退が解け、NO 分子の LUMO と相互作用可能な単位まで活性化することにあること、一つの活性サイトだけでは NO 分解機構の説明ができないことなどを明らかにしている。

第 4 章では、Cu 以外の金属を ZSM-5 に担持して Cu と同等以上の触媒活性が得られるかどうかを密度汎関数法を用いて検討している。NO 分解に適しているのは担持前の HOMO 単位が Cu⁺ に近い金属イオンであるという第 3 章の知見に基づき、原子番号 19 (K) ~ 47 (Ag) の金属について可能な価数のイオン化ポテンシャルと HOMO 単位を調べ、Ag⁺ のみが担持金属イオンとして有望であることを示し、NO 吸着前後の構造や電子状態について考察している。その結果、ゼオライト骨格への担持後も Ag⁺[Al(OH)₄]⁻ においては Cu⁺[Al(OH)₄]⁻ と同様の HOMO 単位が予測され、NO 分解活性も期待で

きることを明らかにし、実験結果とも矛盾しないことを示している。

第5章では、Cu-ZSM-5への共担持金属のNO_x直接分解活性への影響を実験と計算で検討している。計算結果の解析から、Ca²⁺やNi²⁺等をCu-ZSM-5に共担持させることが、触媒への酸素の吸着エネルギーを低下させて酸素脱離を促進し、同時に強くH₂Oを吸着することにより、触媒活性点(Cu⁺)へのNO吸着の阻害を防ぐという機構を予測し、これに基づき実験を行った結果、Ca²⁺やNi²⁺等のCu-ZSM-5への共担持は、反応ガス中に酸素や水蒸気を共存させたときに生じる触媒活性の低下を緩和する傾向があることを示し、計算による予測と実験結果がよく一致していることを示している。

結論では以上の結果を総括し、今後の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

銅担持ゼオライト触媒(Cu-ZSM-5)をはじめとする金属担持ゼオライト触媒は窒素酸化物(NO_x)の直接分解活性を示し、地球環境問題に与える影響は極めて大きく、これらの触媒構造、電子状態、NO_xの分解機構を解明していくことは重要である。本論文はゼオライト中の担持金属の性質やNO分解機構を明らかにするために、量子化学の立場から一部実験を取り入れて行った研究をまとめたものであり、得られた成果は以下の通りである。

1. NO_xの主要成分であるNOの分解反応機構を密度汎関数法を用いて検討し、NOがCu⁺等の活性サイトからの電子移動でNO⁻となった後にもう1分子のNOと二量体を形成し、O⁻が脱離してN₂Oとなり、活性サイトから再び電子が移ってN₂O⁻となって、さらにO⁻が脱離してN₂が生成するという機構を提示し、触媒金属からの電子供給がNOの分解を起こさせる可能性を示した。

2. Cu-ZSM-5モデルの構造と電子状態、NO等反応種の吸着構造や吸着エネルギーを検討し、Cu⁺とCu-ZSM-5の触媒活性の違いは、Cu⁺がゼオライトに担持されることによって、Cu⁺のHOMO(d¹⁰)がゼオライト骨格の酸素原子と相互作用して縮退が解けNO分子のLUMOと相互作用可能な準位まで活性化することにあることを示した。

3. Cu-ZSM-5モデルにおけるNO分解機構の検討を行い、1つの活性サイトだけではNO分解機構の説明ができず、2個の活性サイトが関与する可能性が高いことを示した。

4. 金属イオン共担持Cu-ZSM-5のNO_x直接分解触媒活性の機構を量子化学計算を用いて検討し、Ca²⁺やNi²⁺を共担持することによって、これらの金属イオンが触媒活性点への酸素の吸着を阻害し、同時に強くH₂Oを吸着して、触媒活性点(Cu⁺)へのNO吸着能を維持するという予測を得て、実験を行った結果、Ca²⁺やNi²⁺の共担持は反応ガス中に酸素や水蒸気を共存させた時に生じる触媒活性の低下を緩和する傾向を見出し、計算による予測と実験結果が一致することを示した。

以上、本論文は金属担持ゼオライトの担持金属の触媒活性の要因、NO分解機構、触媒失活機構、有望な担持金属の探索に関して、基礎的知見を得たものであり、その成果は学術上・応用上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年1月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。