

《解説》

金属イオン交換ゼオライト中でのNO_xの分子運動と化学結合：ESR法による研究

八尋秀典[†], 塩谷 優, Anders Lund^{††}

広島大学工学部応用化学講座

[†] 現在, 愛媛大学工学部応用化学科

^{††} リンシューピン大学物理計測学科

ゼオライト中に吸着した分子の静的・動的挙動を理解することはゼオライトの化学の基礎として重要である。磁気共鳴法(電子スピン共鳴, 電子-核二重共鳴, 電子スピエコー)の発達により, 特定の吸着分子の回転並進拡散および化学結合に関する詳細な情報が得られるようになった。本解説では, 金属イオン交換ゼオライト中での二酸化窒素の分子運動および一酸化窒素, 水, アンモニアと金属イオンとの化学結合を具体例として取り上げ, 著者等による最近の磁気共鳴法による研究結果を紹介する。

1. はじめに

新しいゼオライトの合成やゼオライトの機能性材料としての応用に関する研究はここ数十年で飛躍的に進んだ。特に, 窒素酸化物除去触媒としてのゼオライトの利用は最近の話題のひとつである¹⁾。一方で, “ゼオライトの細孔は分子にとってどのような反応場を提供するのか?” という問いに対する答はまだ十分ではない。それはゼオライト細孔内の分子を直接観察する手段が未だ乏しいことが原因である。ゼオライト中にキセノンを導入して, その電子雲の歪みによる¹²⁹Xe-NMRの化学シフトの変化より情報を得ようとする研究²⁾は上記の点から非常に興味深い。実際の反応分子を導入して調べることができればさらに有用である。本稿では窒素酸化物(NO₂およびNO)のゼオライト中での分子運動及び金属イオンとの化学結合に関する研究を取り上げ, 最新の磁気共鳴(電子スピン共鳴(以下, ESR), 電子-核二重共鳴(ENDOR), 電子スピエコー(ESEEM))を利用して行われた研究について著者等の結果を中心に概説する。ゼオライト中での窒素酸化物の動的挙動に関するESR法による研究は1970年代に開始され, それ以後多くの研究が行われていたが, 未解決の問題も多い。最近の実験技術およびデータ解析技術の進歩がこの分野の研究を飛躍的に発展させた。

2. ゼオライト中での二酸化窒素の分子運動

2.1 回転拡散運動

二酸化窒素(NO₂)は数少ない安定な常磁性気体分

子であり, 分子の回転拡散運動が凍結している場合には, \tilde{g} 値および超微細結合定数(\tilde{A})の異方性が明瞭に分離した非対称なESRスペクトルを与える(図1(a))。この場合, \tilde{g} , \tilde{A} の主値系座標は分子軸座標と一致する(図1(b))。NO₂の回転運動に異方性があるとき, 例えば, Y軸回りの回転が支配的な場合には, Y成分は不変であるが, XとZ成分が平均化された軸対称スペクトルとなる。

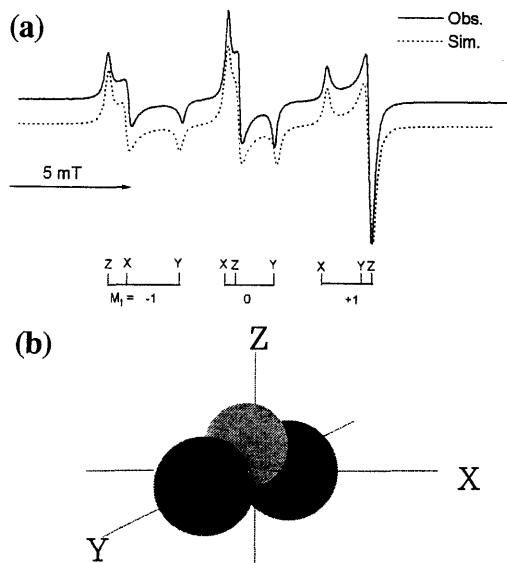


図1 (a) Na-モルデナイトに吸着したNO₂のESRスペクトル(測定温度, 77 K), (b) NO₂分子の座標軸。

Shiotani ら^{8,4)} はポーラスパイコルガラスやXおよびYゼオライト固体表面でのNO₂分子の吸着、運動状態をESRによって検討した。X型ゼオライトに吸着したNO₂分子のESRスペクトルの一例を図2に示す。100K以下では、 \tilde{g} , \tilde{A} の異方性による非対称な3本線スペクトル(図1(a)と類似)が得られ、ESR時間スケールでは止まった状態(平均回転相関時間(τ_R) > 10⁻⁷ s; 凍結状態)である。温度の上昇とともに回転拡散速度($R \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$)⁵⁾が大きくなる。スペクトルの温度変化からX, Z軸まわりよりY軸まわりの回転が支配的であることがわかる。230 K以上では、モーショナルナローイング領域($\tau_R = 10^{-10} \sim 10^{-9}$ s)のスペクトル, すなわち, \tilde{g} , \tilde{A} の異方項の消失した等方的な3本線に変化する(図2(a))。但し, 3本線の強度が違うことに注意しなければならない。この回転拡散域では、スピンスピン緩和時間(T_2)が窒素核スピンの成分M_Iに依存し、線幅(T_2 の逆数)は次式で表される⁶⁾。

$$T_2 (M_I)^{-1} = A + B M_I + C M_I^2 + \dots \quad (1)$$

各項の係数, A, B, C... は各線の強度と線幅から実験的に求めることができる(文献4参照)。得

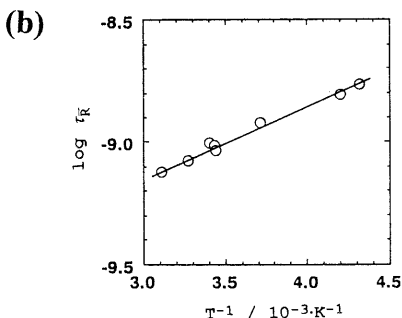
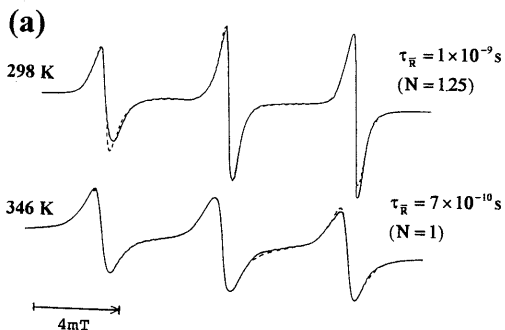


図2 (a) X型ゼオライトに吸着したNO₂のESRスペクトル(実線, 実測スペクトル; 破線, シミュレーション). (b) 平均相関時間(τ_R)のアレニウスプロット(ブラウン回転拡散運動により解析, $N=R_{\parallel}/R_{\perp}=1.25$, R_{\perp} //Y軸).

られたA, B, Cの実験値をGoldmanらの理論による計算値⁷⁾と比較することにより, 高温域(233~323 K)でのX型ゼオライト中のNO₂はほとんど等方的回転($N=R_{\parallel}/R_{\perp}=1.25$ (Y軸))⁸⁾, τ_R ⁹⁾は 1.7×10^{-9} (233 K)~ 7.5×10^{-10} s (323 K)の領域にある(図2(b))。また, この回転拡散運動の活性化エネルギーは $1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ と評価された。得られたNおよび τ_R を用いてシミュレーション(図2(a)の波線)すると, 実験スペクトル(図2(a)の実線)を精度良く再現できた。このようにモーショナルナローイング領域でのNO₂の分子運動がESRによって定量的に評価できた。しかしながら, 中間の温度領域(100~230 K)では単一の拡散モデルによる解析では精度良く実験スペクトルを再現できていない。今後の課題である。

2.2 ハイゼンベルグ型スピン交換モデル

モルデナイト型ゼオライトに吸着したNO₂のESRスペクトルでも, X型ゼオライトと同様に温度増加とともに異方性スペクトルから等方性スペクトルに変化するが, 線幅の異常な増加があり, 2.1項で述べた回転拡散運動だけでは説明できない。そこで, 著者ら¹⁰⁾はこの線幅の増加がNO₂分子の衝突によって生じるスピン交換に因るものと仮定し, ハイゼンベルグ型のスピン交換モデル¹¹⁾の適応を試みた。

図3(a)にナトリウムイオン交換モルデナイト(Na-MOR)に10 TorrのNO₂を接触させた時のESRスペクトルの温度依存性を示す。77 K付近の低温領域では分子運動は凍結状態にあり, 次のESRパラメータが得られた: $A_{xx}=50.6 \text{ G}$, $A_{yy}=46.8 \text{ G}$, $A_{zz}=67.8 \text{ G}$, $g_{xx}=2.0049$, $g_{yy}=1.9913$, $g_{zz}=2.0014$ 。これらの値はX型⁴⁾およびZSM-5型¹²⁾ゼオライトのNO₂凍結状態で得られた値と概ね一致した。このことは凍結状態のNO₂分子にはゼオライト構造の影響は小さいことを意味する。

測定温度の上昇とともに, 徐々に異方性が消失し, 等方的な3本線のスペクトルに変化した。Na-MORではX型とは異なる顕著な線幅の増加が認められた。この線幅増加は, ハイゼンベルグ型スピン交換($\text{NO}_2 \uparrow + \text{NO}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{NO}_2 \downarrow + \text{NO}_2 \uparrow$)を仮定したシミュレーションにより再現できた(図3(b))。最適のシミュレーションから見積もられたスピン交換の活性化エネルギーは約 $1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった(図4)。また, 最近, 吸着したNO₂分子のスピン交換速度には分布があることが明らかとなった¹³⁾。

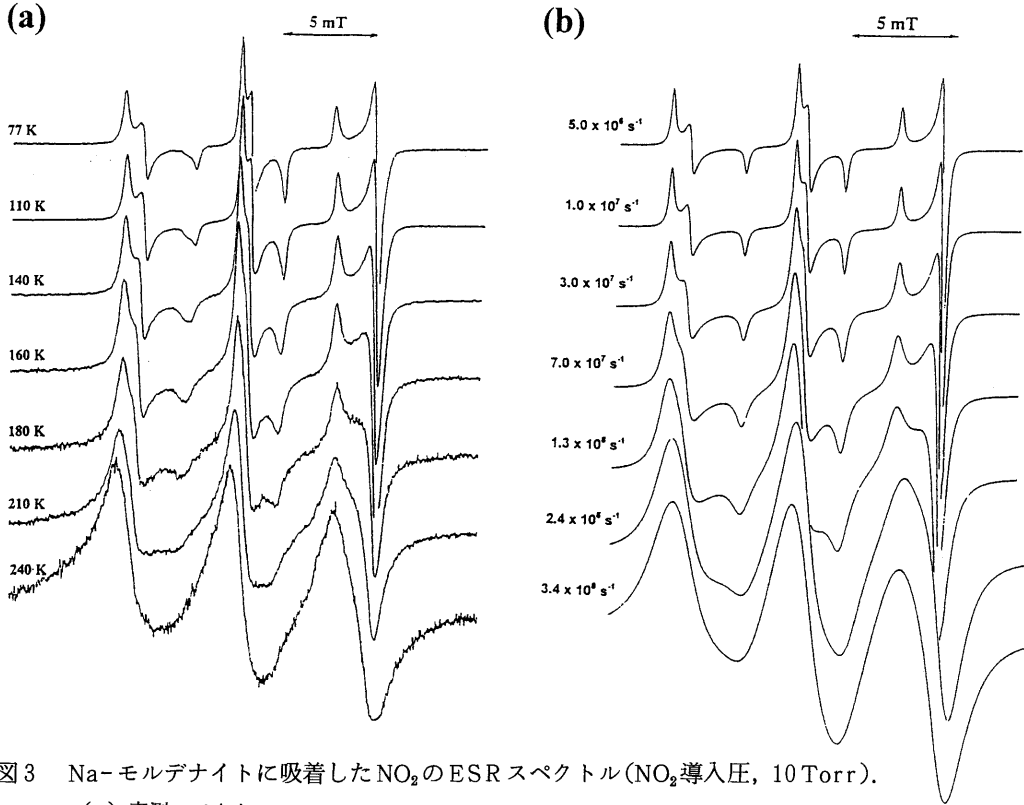


図3 Na-モルデナイトに吸着したNO₂のESRスペクトル(NO₂導入圧, 10 Torr).

- (a) 実測スペクトル.
- (b) シミュレーション(図中の数値はハイゼンベルグスピン交換速度を表す).

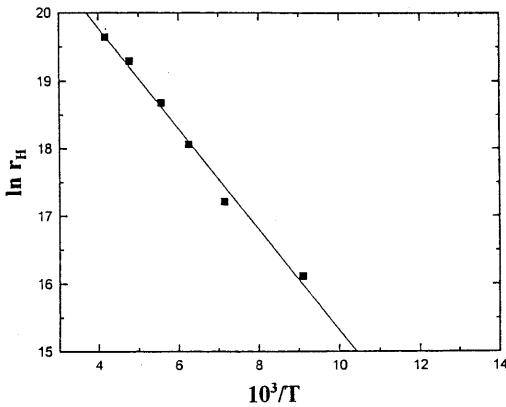


図4 ハイゼンベルグスピン交換速度(r_H)のアレニウスプロット (Na-モルデナイト; NO₂導入圧, 10 Torr).

2.3 拡散挙動のゼオライト構造因子依存性

種々のゼオライトにNO₂を吸着させて、その温度依存 ESR スペクトルの解析結果を表1にまとめた^{8, 4, 10, 12, 14~16})。この表より、ゼオライト構造と

ESRから評価されるNO₂分子運動との間にいくつかの相関が見い出せる。NO₂分子運動の違いから、ゼオライトを3種類(空洞型, 1次元細孔型, 多次元細孔型)に大別できた(図5)。比較的大きな空洞を持つXやY型ゼオライト(空洞型)では、これまで報告されているバイコールガラスやアルカリハライドに吸着しているNO₂と同様に回転拡散運動が支配的であることがわかった。しかしながら、チャンネル構造を有するゼオライト(細孔型)ではNO₂の拡散はハイゼンベルグスピン交換が支配的になる。ハイゼンベルグスピン交換はNO₂同志の衝突頻度に比例すると仮定でき、細孔型の狭い空間ではその頻度が大きくなったと考察できる。また、ZSM-5やベータゼオライト(多次元細孔型)では4Kの低温でも分子運動は凍結しない。これに対し、モルデナイト、Lゼオライト(1次元細孔型)では凍結状態を与える温度は比較的高い。このことより、NO₂分子の拡散は多次元細孔型ゼオライトの方が1次元型ゼオライトに比べて容易であることがわかった。銅イオン交換

表1 NO₂ の分子運動とゼオライト構造との関係

Matrix	Structure ¹⁴⁾	Diffusion model	Regid limit / K	Ref.
Alkali halide	Vacancy	axial rotation (about y)	< 2	15)
Vycor	Pore	Rotation	< 4.8	3)
Na-X-type	Cage <111> 12 7.4***	Rotation	< 77	4)
Na-Y-type	Cage <111> 12 7.4***	Rotation	< 4.8	4)
Na-mordenite	Channel [001] 12 6.5 × 7.0* ⇔ [010] 8 2.6 × 5.7*	Spin Exchange	77	10)
K-L-type	Channel [001] 12 7.1*	Spin Exchange	30	16)
NaK-Ferrierite	Channel [001] 10 4.2 × 5.4* ⇔ [010] 8 3.5 × 4.8*	Spin Exchange	< 20	16)
Na-ZSM-5	Channel {[010] 10 5.3 × 5.6 ⇔ [100] 10 5.1 × 5.5}***	Spin Exchange	< 3	12)
Na-Beta	Channel [001] 12 5.5 × 5.5* ⇔ <100> 12 7.6 × 6.4**	Spin Exchange	< 4.2	16)

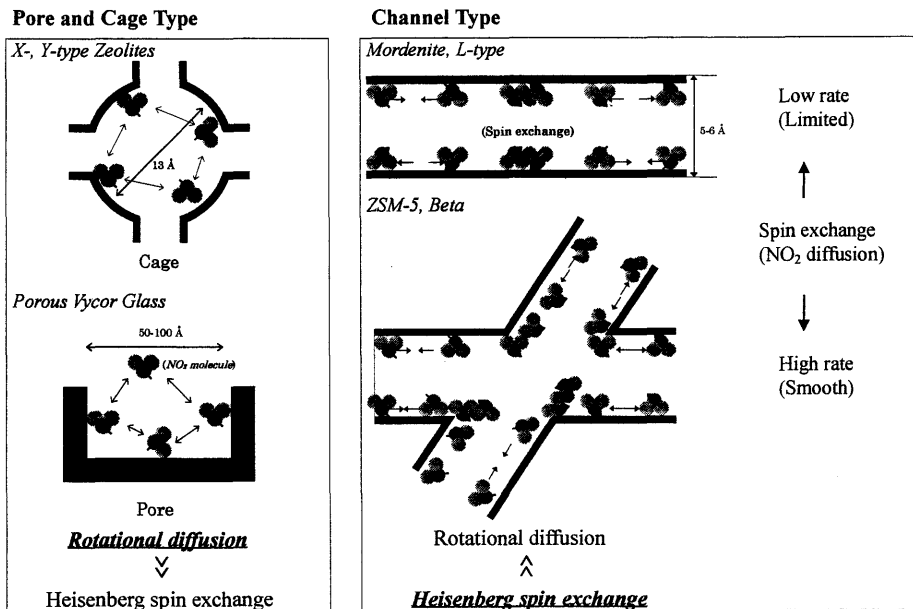


図5 ゼオライト中の空孔とNO₂の分子運動の関係を示す概念図

ゼオライトのNO分解反応(活性の序列; ZSM-5 > モルデナイト > フェリエライト > L)¹⁷⁾ や銅イオン交換ゼオライトのNO選択還元反応(ZSM-5 > モルデナイト ≈ フェリエライト > Y)¹⁸⁾ あるいはコバルトイオン交換ゼオライトのNO選択還元反応(ベータ > ZSM-5 > モルデナイト > フェリエライト > Y)¹⁹⁾でも多次元型ゼオライトが高いNO除去能を示すので、NO₂分子拡散との相関に興味を持たれる。

ハイゼンベルグスピン交換速度は交換カチオンの種類、数によっても変化する。アルカリ、アルカリ

土類金属イオンを交換したモルデナイト型ゼオライトでは、交換カチオンのイオン半径が増加すると交換速度は減少する²⁰⁾。また、ゼオライト単位格子当たりの交換カチオンの数が増加しても、交換速度は減少する¹²⁾。従って、スピン交換速度はゼオライト細孔内でNO₂分子が拡散できる範囲(広さ)に大きく依存することが示唆される。

3. ゼオライト中の交換金属イオンと分子の結合状態

3.1 一酸化窒素

ゼオライト系触媒が一酸化窒素(NO)の分解および選択還元反応に高い活性を示すこともあって、今でもゼオライト中の金属イオンとNO分子間の相互作用を解明するために、ESR法による研究が行われてきた。NOは安定ラジカルであるが、その最高被占軌道(HOMO)が縮退しているため、固体状態では通常ESR不活性である。しかし、固体表面に吸着するとHOMOの縮退が解けて、ESR測定が可能になる場合がある。例として、 Na^+ -Aと Na^+ -モルデナイト型ゼオライトに吸着したNOのESRスペクトルを図6に示す。また、これまで報告されているゼオライトに吸着したNOのESRパラメータを表2にまとめた^{21~28)}。ゼオライトに吸着したNOのESRスペクトルは、Lunsford²⁴⁾によって最初に報告された。その後、Kasai²⁵⁾は室温で数日放置すると明瞭なスペクトルが得られることを発見し、スペクトルの解析がさらに進み、図7(a)に示す構造が提案された。NOが固体表面での吸着または結合サイトと相互作用し、そのHOMOの縮退が解けると、ESRの g 値の関係は次式で表すことができる²⁷⁾。

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_e + 2(\lambda/\delta) \\ g_{yy} &= g_e \\ g_{zz} &= g_e - 2(\lambda/\delta) \end{aligned} \quad (2)$$

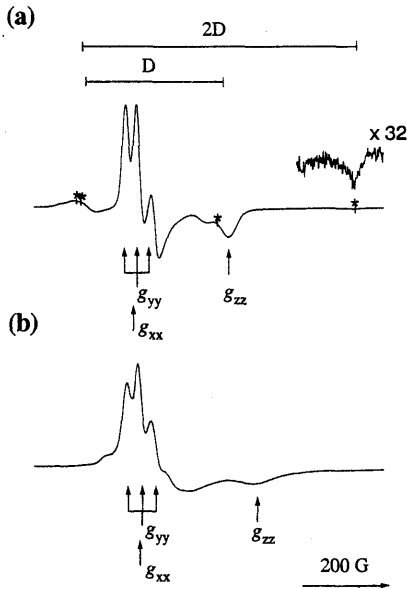


図6 (a) Na-A, (b) Na-モルデナイト型ゼオライトに吸着した孤立NOとNOラジカル対(*印)のESRスペクトル(NO導入圧, 8 Torr; 測定温度, 4.2 K)

Δ は σ と π^* 軌道間のエネルギー差であり、 δ は結合サイトとの相互作用によって分離した π^* 軌道間のエネルギー差である。また、 λ はスピン軌道結合定数であり、 g_e は自由電子の g 値である。表2に示したように g_{zz} は交換されたカチオンによって大きく影響される。 $\Delta g_{zz}(g_e - g_{zz})$ はY型ゼオライトでは $\text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Zn}^{2+} (\approx \text{H}^+)$, A型ゼオライトでは $\text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+}$ の順である。測定された金属イオン交換ゼオライトの中では最も Na^+ が大きな Δg_{zz} , すなわち、 Na^+ がNOと最も弱く相互作用していることを示している。この結果は1価のカチオンで生じたゼオライト中の静電場が多価カチオンやプロトンに比べて弱いというBarrerの結果²⁸⁾と一致する。また、ESRの結果から、 Δg_{zz} はゼオライト構造にはそれほど敏感ではないことが明らかとなった。このようにNOをプローブとしたESRスペクトルからゼオライト中の静電場を見積もることが可能である。

ESRスペクトルに超微細結合(hfc)が確認されている場合には化学結合に関するさらに詳しい情報が得られる。いくつかのゼオライトに吸着したNOのESRのスペクトルには²⁷Al($I=5/2$)によるhfcが確認されている。Lunsford²⁴⁾はプロトン型ゼオライトの²⁷Alによるhfcを確認して、得られたスペクトルを格子中の酸素が欠損した4配位Al上に吸着したNOに帰属している。また、Kasaiら²⁷⁾はアンモニウムイオン交換Y型ゼオライトで類似のスペクトルが得られたことから、²⁷Alによるhfcは格子から抜け出

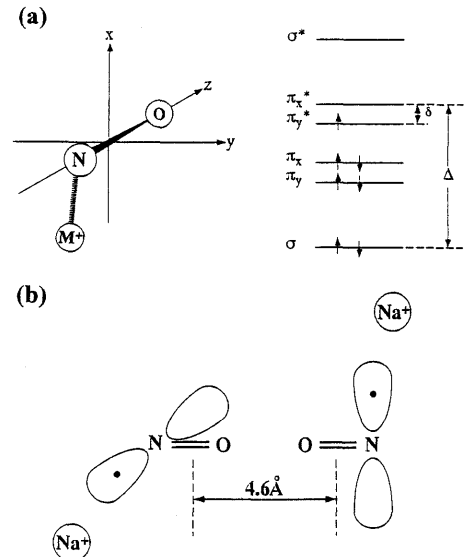


図7 ゼオライト(交換カチオン)に吸着したNOの構造。(a) 孤立NO。(b) NOラジカル対。

表2 種々のゼオライトに吸着したNOのESRパラメーター

Zeolite	Cation	Temp. / K	g tensors			hfc / G			δ / eV	Ref.
			g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}		
A-type	Na	4.2	1.996	1.995	1.890	0	33	0	0.18	21)
	Na	77	1.970	1.970	1.789				0.09	22)
	Na	77	1.980	1.987	1.905	-0	30	-0	0.21	23)
	Zn	77	1.999	1.999	1.918	-0	30	-0	0.24	23)
X-type	Na	77	1.970	1.970	1.79				0.09	22)
Y-type	H ⁺	77	1.996	1.996	1.95				0.38	24)
	Na	77	1.989	1.989	1.86				0.14	24)
	Na	77	1.986	1.978	1.83	-0	29	-0	0.12	25)
	Ba	77	1.999	1.995	1.89	-0	34	-0	0.18	25)
	Zn	77	2.000	1.998	1.93	-0	30	-0	0.28	25)
Mordenite	Na	4.2	1.981	1.979	1.837	0	32	0	0.12	21)
	Na	77	1.990	1.990	1.859				0.14	22)
ZSM-5	Na	4.2	1.996	1.995	1.862	0	32	0	0.14	21)
	Na	10	1.980	1.980	1.840	0	33	0	0.12	26)
	Na	78	1.980	1.980	1.840	0	33	0	0.12	26)
	H ⁺	78	1.997	1.997	1.950	16	16	0	0.38	26)
	H ⁺	10	1.997	1.997	1.920	0	33	0	0.24	26)

a) hf for Al ($I=5/2$) = 14 G. b) hf for Al; $A_{xx} = 16$, $A_{yy} = 16$ G, and A_{zz} = unresolved. c) hf for Al; $A_{xx} = 9$, $A_{yy} = 9$ G, and A_{zz} = unresolved.

したハイドロキシアルミニウムイオンとNOの相互作用によるものであると考えている。Gutzzeら²⁶⁾は²⁷Alのhfcをプロトン型ZSM-5上に吸着したNOのスペクトルで確認し、“真”のルイス酸点に吸着したNOに帰属している。

A型ゼオライトに吸着したNOのスペクトルには孤立したNOラジカルの他にNOラジカル対(図7(b))に帰属可能なシグナルが現れる²³⁾。図6(a)に4Kで測定したNO(8 Torr)/A型ゼオライトのESRスペクトルを示す²⁹⁾。この試料では $g=2$ 付近のシグナル(図中の*印に対応)の他に半磁場($g=4$ 付近)に三重項由来のシグナルが観察されることからラジカル対の生成が支持される。 $g=2$ 付近のシグナルから得られた微細構造定数(D 値)と g 値を点双極子近似の式($D=(3g\mu_B)/(2\cdot r^3)$)³⁰⁾に代入すると、不對電子間距離(r)が0.46 nmであることがわかった。NOラジカル対のシグナルはNO導入圧力の増加とともに増加するが、 r の値は温度や圧力にはほとんど依存しない。また、このシグナルは交換カチオンに非常に敏感で、Na⁺系では観測されるが、Ca²⁺やK⁺系では観測されない。したがって、ある特定の2つのサイトに存在するNa⁺に吸着したNO同志が相互作用していることが予想される。NOラジカル対の構造の詳細、生成サイト、分子運動性など、現在、著者等のグループによって検討されているところである。

銅イオン交換ゼオライトに吸着したNO種に関する研究も古くから行われている。COで還元された

銅イオン交換Y型ゼオライトにNOを導入すると軸対称のCu⁺-NO錯体が生成することがNaccacheら³¹⁾およびChaoら³²⁾によって報告された。彼らはこの錯体が“直線構造”を有していることを提案したが、その後、“曲がり構造”であると訂正された²⁷⁾。このCu⁺-NO錯体の生成は銅イオン交換ZSM-5ゼオライトでも確認された³³⁾。最近、この錯体のESRスペクトルがかなり詳細に解析され、Cu⁺-NO錯体はend-on型の η^1 型曲がり構造を有し、不對電子密度がCu:N:O=0.2:0.55:0.25(Cuの各軌道中の分布は $3d_{z^2}:3d_{xz}:4s=0.079:0.021:0.1$)の比で分布することが示された³⁴⁾。NO分解反応とこのCu⁺-NO錯体の関連について議論され、(1)気相中のNOは不對電子密度が高いCu⁺-NO錯体のN原子側を求電子的に攻撃し、Cu²⁺N₂O₂⁻中間体を経由して、NO分解反応が進行するという提案³⁴⁾や(2)Cu⁺-NO錯体のESR強度の銅イオン交換率依存性とNO分解活性の銅イオン交換率依存性が非常に酷似しているという報告³⁵⁾がある。これらの知見は今後、NO分解あるいはNO選択還元反応の反応機構を議論する際の有益な情報となると期待される。

3.2 吸着水およびアンモニア

前述のNO分子とは異なりH₂OやNH₃自身はラジカルではないので、そのままではESRシグナルは観察されない。しかし、この両者は核スピンを持つ原子(¹H($I=1/2$)および¹⁵N($I=3/2$))を含んでいるので、常磁性イオンあるいは原子との結合を調べ

るには好都合な分子である。

ゼオライト中の常磁性金属イオンと吸着分子間の配位数や配位子と中心金属イオン(金属)の距離を調べるにはENDORあるいはESEEM法が適している。なお、ENDORやESEEMの装置の原理や解析方法の詳細については紙面の都合上割愛するので、成書³⁶⁾を参考して頂きたい。Kevanら³⁷⁾はゼオライト中に生成したCu²⁺の水和錯体の構造をESEEMによって調べ、中心のCu²⁺から0.28 nmの距離で水分子(実験ではD₂Oを用いている)が6配位した構造を提案している。最近、ENDOR法によりCu²⁺の

水和錯体の構造が詳しく調べられた³⁸⁾。図8(a)にCu²⁺の軸対称な超微細構造(hfs)の平行または垂直成分方向に磁場を固定して測定したH₂Oを吸着した銅イオン交換ZSM-5ゼオライトのENDORスペクトルを示す。ENDORスペクトルの解析から相異なる2種類のプロトンの存在が確認された。ESEEMで配位数が6配位であることが決定されているので、この異なった組は軸上に沿ったH₂O分子とエクアトリアル位のH₂O分子に帰属された(図9)。Cu-H間の距離は長い方で0.285 nm, 短い方が0.258 nmと評価された。このようにENDORでは配位子の正確な

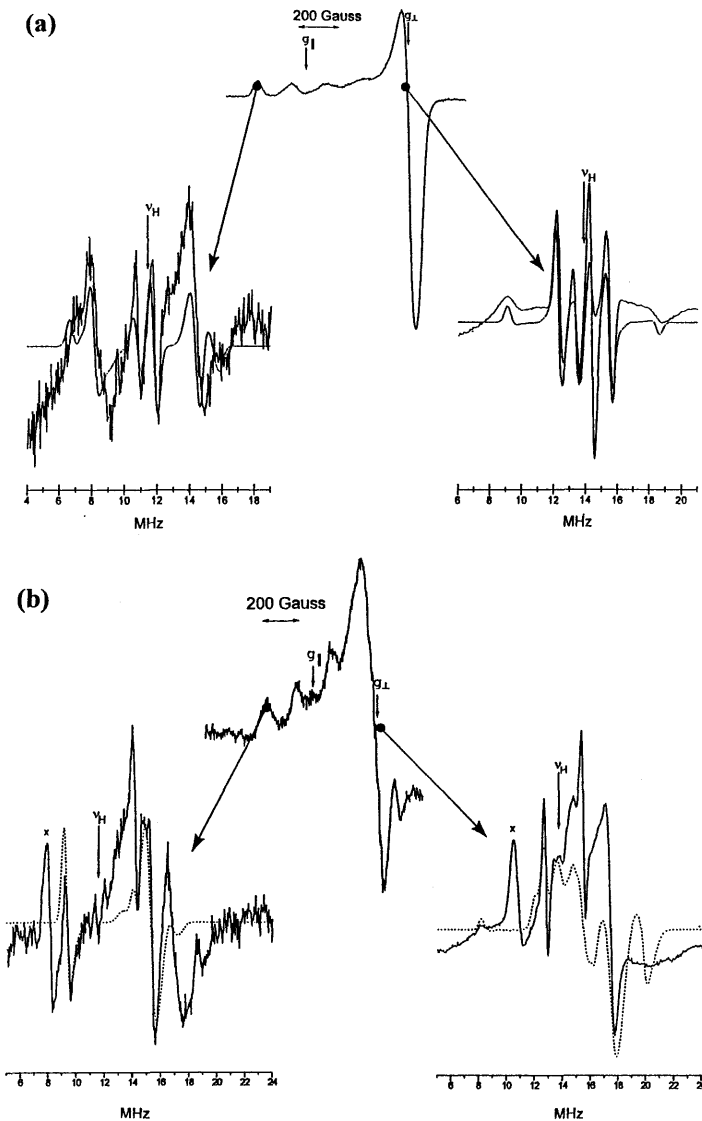


図8 ZSM-5ゼオライト中に存在する (a) [Cu(H₂O)₆]²⁺及び (b) [Cu(NH₃)₄]²⁺錯体のENDORスペクトル。

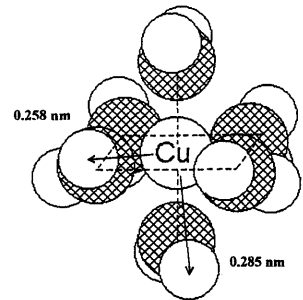


図9 ENDORスペクトルより推定される[Cu(H₂O)₆]²⁺錯体(O_h)の構造。

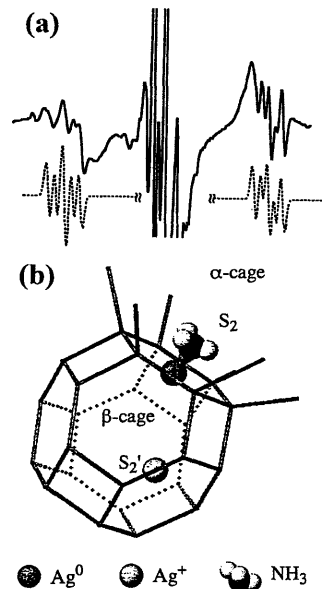


図10 被照射A型ゼオライト中に生成した[Ag(NH₃)₀]⁰錯体の(a) ESRスペクトル(実線;測定温度, 110K)およびシミュレーション(破線)と(b)推定構造。

位置(距離)を決めることができる点でESEEMより優れている。一方、ESEEMでは当価な核の数を決定することができるのに対し、ENDORでは通常その数を決定できない。従って、両者を相補的に使うことでゼオライト内の金属-配位子間の構造を解析することが可能になる。

2価の銅イオンを交換したゼオライトに NH_3 を吸着させると典型的な Cu^{2+} のESRのhfsがさらにN核により小さく分裂して観測できる。Danieleら³⁹⁾はこの試料のENDORを測定して、構造の詳細を明らかにした。図8(b)に銅イオン交換ZSM-5ゼオライトに NH_3 を吸着したときのESRおよびENDORスペクトルを示す。得られたENDORスペクトルは ^{14}N と ^1H 核によるシグナルが重なっているため線形が複雑になっている。しかし、同一条件で ND_3 を吸着させた銅イオン交換ゼオライトのENDORスペクトルと比較することで、 ^{14}N に対するENDORパラメーターを決定することができた。シミュレーションスペクトルと実測スペクトルは銅にアンモニアが平面4配位した錯体を仮定したときに良く一致している。また、Cu-H間距離は0.249 nmと評価された。

Ag^+ 交換ゼオライトはESR不活性である。ところが、このゼオライトにイオン化放射線を照射すると Ag^0 のESRシグナルが観測される。被照射ゼオライト中に電子とホールが生成し、 Ag^+ が電子を捕捉して、 Ag^0 が生成したことがわかる。図10(a)に Ag^+ 交換A型ゼオライトに NH_3 を吸着させ、77 Kでガンマ線を照射したときのESRスペクトルを示す⁴⁰⁾。 NH_3 を吸着させていない場合に観測される $^{107}\text{Ag}^0$ と $^{109}\text{Ag}^0$ による2組の2本線が、 NH_3 を吸着させた試料では観測されず、代わりに Ag^0 がN核によって分裂したスペクトルが認められる。観測スペクトルの解析から1配位アンモニアの銀錯体($[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^0$)が生成していることがわかった(図10(b))。一般に、銀-アンモニア錯体ではアンモニア二配位した場合が安定構造をとることが知られているが、ゼオライト中の特別な環境下ではアンモニア一配位錯体も存在可能なことが証明された。

4. おわりに

本稿では金属イオン交換ゼオライト中の NO_x の分子運動と化学結合について、最新の磁気共鳴を利用した研究について紹介した。冒頭でも述べたとおり、この課題に関する研究は20数年前から行われてい

たが、測定技術の発展、解析方法の進歩により、その理解がさらに深まってきた。現在、窒素酸化物除去触媒に関する研究においては、その多くが新しい触媒開発に重点が置かれ、反応あるいは触媒の実体を理解することは、どちらかと言えば手薄である。実際、90年に提案された炭化水素を還元剤とする酸素共存下での NO_x 除去法の反応機構についてはまだ、統一的な見解は得られていないのが現状である。これらの不透明な部分を理解するために、これからは触媒を多角的に調べる必要がある。本稿では金属イオン交換ゼオライト中での分子運動と化学結合を中心に解説を試みたが、実際の触媒反応との関連についての考察は今後の課題である。本稿が新しい触媒開発や反応機構の解明など、この分野の研究の発展に少しでもお役に立てば幸いである。

謝 辞

本稿で紹介した著者等の研究はCREST(JST)、STINT(スウェーデン)、および文部省科研費の援助を得て行われた。

引用文献および脚注

- 1) M. Iwamoto and H. Yahiro, *Catal. Today*, **22**, 5 (1994).
- 2) 伊藤太郎, ゼオライト, **6**, 5 (1989).
- 3) M. Shiotani and J. H. Freed, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3873 (1981).
- 4) H. Yahiro, M. Shiotani, J. H. Freed, M. Lindgren, and A. Lund, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 673 (1995).
- 5) 種々の回転拡散モデル(ブラウン, ジャンプ, 自由回転拡散など)の中でブラウン回転拡散モデルがゼオライト中の NO_2 分子運動を説明するのに最も適している。
- 6) D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1094 (1960).
- 7) S. A. Goldman, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek, and J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **56**, 716 (1972).
- 8) R_{\parallel} はY軸方向の回転拡散定数, R_{\perp} はX軸およびZ軸方向の平均の回転拡散定数。
- 9) ブラウン型回転拡散の平均回転相間時間($\tau_{\bar{R}}$)は $\tau_{\bar{R}} = [2(6R_{\parallel} \cdot R_{\perp})^{0.5}]^{-1}$ で表わされる。
- 10) M. Nagata, H. Yahiro, M. Shiotani, M. Lindgren, and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 27 (1996).
- 11) D. J. Schneider and J. H. Freed, in "Biological Magnetic Resonance, Vol. 8. Spin Labeling Theory and Application", eds. by L. Berliner and J. Reuben, Plenum Press, New York, 1989.
- 12) H. Li, A. Lund, E. Sagstuen, and H. Yahiro, *Chem. Phys. Lett.*, **271**, 84 (1997).
- 13) H. Li, H. Yahiro, M. Shiotani, and A. Lund, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5649 (1998).
- 14) W. M. Meier, D. H. Olson, and Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", 4th edition, Elsevier, Amsterdam, 1996.

- 15) J. R. Brailsford and J. R. Morton, *J. Magn. Reson.*, **1**, 575 (1969); I. Bojko and R. H. Silesen, *J. Magn. Reson.*, **5**, 339 (1971).
- 16) H. Li, H. Yahiro, K. Komaguchi, M. Shiotani, E. Sagstuen, and A. Lund, to be published.
- 17) M. Iwamoto, H. Yahiro, and K. Tanda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 219 (1988).
- 18) M. Iwamoto, H. Yahiro, and N. Mizuno, *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*, eds. by R. von Ballmoos et al., Butterworth-Heinemann (1993), p. 397.
- 19) T. Tabata, M. Torikai, H. Ohtsuka, O. Okada, L. Sabatino, and G. Bellussi, *Catal. Today*, **27**, 91 (1996).
- 20) H. Yahiro, M. Nagata, M. Shiotani, M. Lindgren, H. Li, and A. Lund, *Nukleonika*, **42**, 557 (1997).
- 21) D. Biglino, R. Erickson, A. Lund, H. Li, H. Yahiro, and M. Shiotani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, in press.
- 22) C. L. Gardner and M. A. Weinberger, *Can. J. Chem.*, **48**, 1317 (1970).
- 23) P. H. Kasai and R. M. Gauro, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4257 (1982).
- 24) J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4163 (1968).
- 25) P. H. Kasai and R. J. Bidhop, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5560 (1972).
- 26) A. Gutsze, M. Plato, H. Karge, and F. Witzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2495 (1996).
- 27) P. H. Kasai and R. J. Bishop, Jr., in "Zeolite Chemistry and Catalysis", ed. J. A. Rabo, ACS Monograph 171, Washington DC, p. 350 (1976).
- 28) R. M. Barrer, *J. Colloid Int. Sci.*, **21**, 415 (1996).
- 29) M. Engstoem, H. Yahiro, A. Lund, M. Shiotani, and N. P. Benetis, manuscript in preparation.
- 30) 大矢博昭, 山内 淳, "電子スピン共鳴, 素材のマイクロチャクタリゼーション", 講談社サイエンティフィック (1989), p.117.
- 31) C. Naccache, M. Che, Y. Ben Taarit, *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 109 (1972).
- 32) C. C. Chao and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1546 (1972).
- 33) E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, and M. Anpo, *J. Catal.*, **136**, 510 (1992).
- 34) Z. Sojka, M. Che, and E. Giamello, *J. Phys. Chem.*, **101**, 4831 (1997).
- 35) H. Yahiro, S. Sadohara, and M. Shiotani, manuscript in preparation.
- 36) L. Kevan and L. D. Kispert, "Electron Spin Double Resonance", Wiley-Interscience, New York (1976); 市川恒樹, 触媒, **23**, 415 (1981).
- 37) M. Anderson and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4174 (1987).
- 38) H. Li, D. Biglino, R. Erickson, and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 417 (1997).
- 39) D. Biglino, H. Yahiro, E. Erickson, and A. Lund, manuscript in preparation.
- 40) H. Yahiro, K. Manabe, Y. Itagaki, and M. Shiotani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 805 (1998).

Molecular Motion and Chemical Bonding of NO_x in Metal Ion-exchanged Zeolites: ESR Studies

Hidenori YAHIRO[†], Masaru SHIOTANI, and Anders LUND^{††}

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8527 Japan

[†] Present address: Department of Applied Chemistry, Faculty of
Engineering, Ehime University, Matsuyama, 790-8577 Japan

^{††} Department of Physics and Measurement Technology, Linköping
University, S-51183 Linköping, Sweden

It is basically important for zeolite chemistry to understand static and dynamic nature of adsorbed molecules. Magnetic resonances such as electron spin resonance, electron nuclear double resonance, and electron spin echo can provide useful experimental information about rotational and translational diffusion of specific molecules adsorbed and chemical bonding between the adsorbed molecule and cation in zeolite. In this review, we wish to present our recent magnetic resonance studies on molecular motion of nitrogen dioxide in zeolites and the chemical bonding of some small molecules such as nitrogen monoxide, water and ammonia to metal ion exchanged into zeolites.

Key words: ESR, ENDOR, ESEEM, Nitrogen oxides, Molecular motion, Diffusion, Chemical bonding.