

## 《解説》

## 銅イオン交換ゼオライトの還元・酸化挙動と活性化

長崎大学教養部 松本泰重

## 1. はじめに

銅イオン交換ゼオライトは、ブタジエンのオリゴメリゼーション<sup>1)</sup>やNOの分解<sup>2)</sup>等のいくつかの反応において優れた触媒能が認められて以来ライムライトの中にあるが、酸化触媒として用いられた例はそれほど多くない。これは、銅に限らず他の遷移金属イオンで交換したゼオライトの場合も含めて、対応する担持酸化物に比べて酸化反応における触媒活性が劣っていることに起因しているものと思われる。しかしながら、ゼオライトマトリックスが分子ディメンジョンの均一な細孔構造を有しているうえに、大きなイオン交換能と熱的安定性を具備している優れた担体であることを考慮すれば、適切な前処理を施すことによって、活性金属成分の特性を十分に活した高分散触媒を調製することが可能はずである。本文では、その一例として、もっとも簡単な前処理である還元・酸化処理による銅イオン交換ゼオライトの活性化過程と、これによって生成する活性種の化学構造および作用機構について概説する。

## 2. 酸化触媒としての銅イオン交換ゼオライトの活性

酸化反応における固体触媒として銅イオン交換ゼオライトは以下に述べるいくつかの特性を有している。(1) 通常の担持酸化銅触媒と同様に、銅イオン交換ゼオライトは低温領域において触媒能を発揮する。一例として、NOの酸化反応におけるCu-Xゼオライトの触媒活性を、他の代表的な遷移金属イオンで交換したゼオライトのものと比較した結果を図1に示す<sup>3)</sup>。このように、Cuゼオライトは、平衡論的観点から酸化反応に有利な低温領域において作動する。その理由は、後に詳述するが、ゼオライト中の銅成分自身の還元-酸化が低温で、可逆的にバランスよく進行することによるものと考えられる。(2) 銅イオン交換ゼオライト触媒の酸化活性は銅成分の表面濃度に著しく影響される。図2は、CO酸

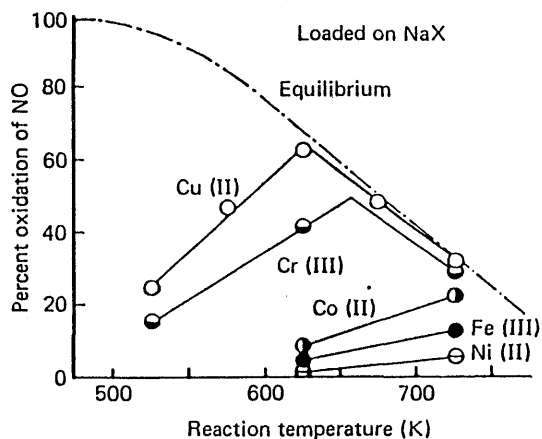


図1 遷移金属イオン交換ゼオライトのNO酸化反応における触媒活性

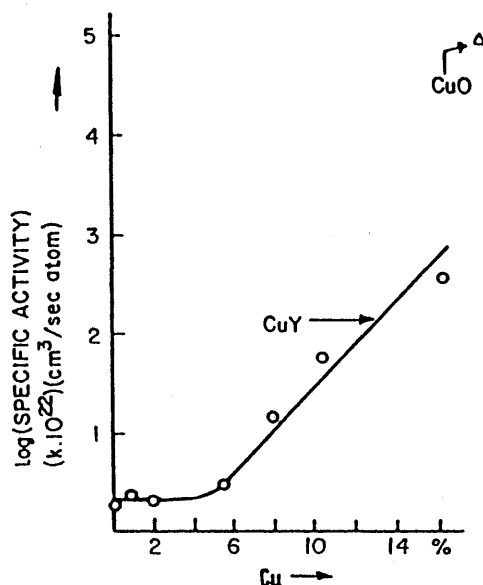


図2 Cu-Yゼオライト触媒のCO酸化活性に及ぼすCu<sup>2+</sup>イオン交換率の影響

化反応におけるCu-Yゼオライトの比活性を銅イオン交換率に対してプロットしたものである<sup>4)</sup>。Cu-Yの酸化活性はイオン交換率5%以上で認められ、その後Cu濃度の増加とともに指数関数的に上昇する。このような傾向は、他の遷移金属イオン交換ゼオライトを用いた場合においても認められるゼオライト触媒の特徴である<sup>5,6)</sup>。これは、遷移金属イオンのような多価カチオンは、(AlO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>アニオンの密度が高く静電的には安定であるが触媒作用にとって有効性に乏しい小さな細孔から大きな空洞へと(hexagonal prism→sodalite cage→super cage)順次交換されていくことを示唆しているのであろう。(3) Cuゼオライトの酸化活性は調製過程におけるイオン交換溶液の水素イオン濃度に依存する。図3はこの特性についての一例を示したものであるが<sup>7)</sup>、CO酸化反応におけるCu-Yゼオライト触媒の比活性はイオン交換溶液のpH値とともに増大し、pH=8で担持酸化銅触媒のそれに匹敵する極大値を示す。これは、pH値の高い溶液中で交換した場合に生成する嵩高い水和イオンが触媒作用に有効なsuper cageに位置するためであると解釈されている。このことから、弱酸性溶液で交換したゼオライトの場合でも、NaOHでSoakしたり<sup>8)</sup>、NH<sub>3</sub>で処理することによっても<sup>9)</sup>、同様な効果が期待できる。(4) 銅イオン交換ゼオライト触媒のもっとも重要な特性

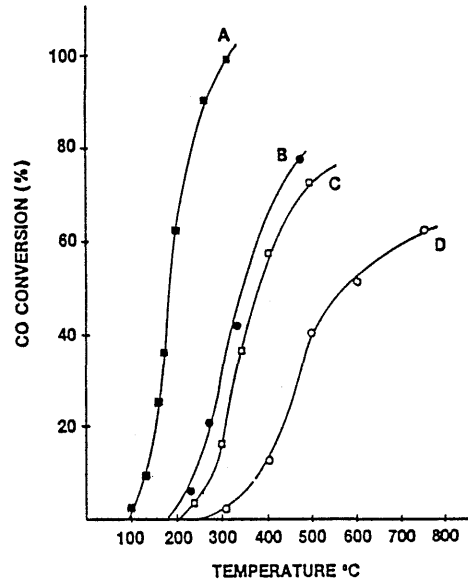


図4 Cu-Yゼオライト触媒のCOおよびNO酸化活性における還元・酸化処理の効果

処理触媒によるCO酸化(A)およびNO酸化(B)、未処理触媒によるCO酸化(C)およびNO酸化(D)。

は、焼成や還元・酸化等の前処理の活性に及ぼす効果が、通常の担持酸化銅触媒に比べて大きいことである。図4は、750°CにおいてCOとO<sub>2</sub>により連続的に還元・酸化処理を施したCu-Yゼオライト触媒のCOおよびNOに対する酸化活性を、処理前のものと比較した結果である<sup>10)</sup>。このように、Cu-Yゼオライトは、還元・酸化処理による活性化によって、担持酸化銅触媒をはるかに凌駕する活性を示すようになるが、その理由については次節以下で詳述する。

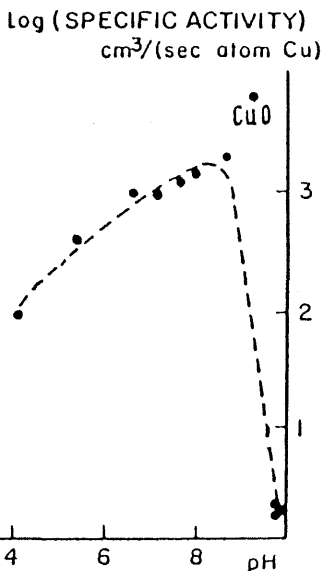


図3 Cu-Yゼオライト触媒のCO酸化活性に及ぼすイオン交換溶液の水素イオン濃度の影響

### 3. 銅イオン交換ゼオライトの還元・酸化挙動

低温領域における銅イオン交換ゼオライト触媒の酸化活性について、その還元・酸化挙動の観点から検討してみる。Cu-Yゼオライトの還元・酸化挙動に関して、動力学的に、また、分光学的に、多くの研究結果がこれまでに発表されている<sup>11~13)</sup>。Nacchacheら<sup>11)</sup>は焼成後のCu-YをH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>で還元・酸化処理することによって、ゼオライト細孔外表面にCuOの大きな結晶が成長することを報告している。他方、Hermanら<sup>12)</sup>は同様の処理過程中、細孔内のCu<sup>2+</sup>イオンはH<sub>2</sub>によりCu金属に還元されるが、O<sub>2</sub>によってCu<sup>2+</sup>イオンに再酸化されて元のサイトに戻るとしている。

H<sub>2</sub>に換えてNH<sub>3</sub><sup>14,16</sup>やCO<sup>8,16~18</sup>を還元剤として用いると、ゼオライト中のCu<sup>2+</sup>イオンは選択的にCu<sup>+</sup>イオンに還元され、生成したCu<sup>+</sup>はO<sub>2</sub>によってCu<sup>2+</sup>に再酸化される。COおよびNH<sub>3</sub>による還元で生成したCu<sup>+</sup>イオンをH<sub>2</sub>によってさらに還元すると、前者の場合はゼオライト細孔外に大きな金属結晶が生成するのに対して、後者の場合は細孔内に均一な金属微粒子を得ることができる<sup>9)</sup>。生成したCu金属におけるこの差異は、ゼオライトの表面構造の違いに起因するものと推測される。すなわち、NH<sub>3</sub>を最初の還元剤として用いた場合はCu<sup>+</sup>イオンと同時に生成するBrönsted酸点上に安定なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが存在するので、続くH<sub>2</sub>による還元で生じるCu金属の凝集が制限されるものと思われる。他方、COによる部分還元では格子酸素が引き抜かれてLewis酸点が生成するので、表面にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のような障害物がないから、Cu金属の移動は比較的自由に進行して大きな粒子が形成されるものと解釈される<sup>9)</sup>。

図5は、COとO<sub>2</sub>によって還元と酸化をくり返し行ったときのCu-Yゼオライトの重量変化を測定した結果である<sup>10)</sup>。還元時におけるCu-Yの重量は還元・酸化サイクルの回数とともに減少し、1e<sup>-</sup>/Cuに相当する一定値に到達する。COやO<sub>2</sub>の分圧や処理温度を変化させてもこの値が一定であることから、600℃以下では、ゼオライト中のCu<sup>2+</sup>イオンはCOによって選択的に、また、可逆的にCu<sup>+</sup>イオンに還元されることが示唆される。処理温度を750℃に上昇させると、還元時の重量減少は倍増し、2e<sup>-</sup>/Cuに相当するレベルまで還元されていることから、ほ

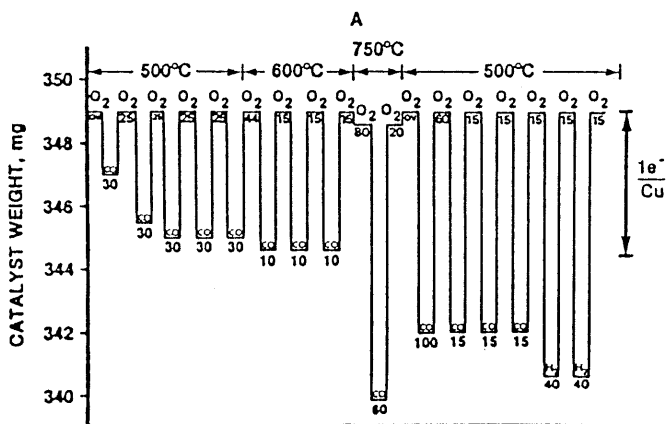


図5 CO/O<sub>2</sub>によるサイクル処理中のCu-Yゼオライトの重量変化

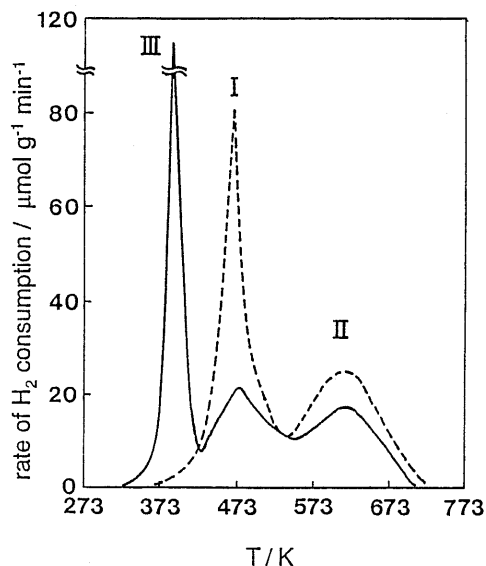


図6 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>による活性化前後のCu-Yゼオライトの昇温還元スペクトル  
活性化前(破線), 活性化後(実線)。

とんどすべての銅成分は金属の状態にあることになる。高温での還元によってひと度金属銅が生成すると、COとO<sub>2</sub>による還元・酸化処理によってゼオライト中の銅成分はCu(II)⇌Cu(0)の可逆反応が起るようになる。このような状態になったCu-Yゼオライトは低温領域での酸化反応に高い触媒活性を示すことから(図4)、高温でのCO/O<sub>2</sub>処理によって新たな触媒中心が発現したものと考えられる。

還元・酸化処理による銅イオン交換ゼオライトの活性化は、還元力のより大きいH<sub>2</sub>を還元剤として用いると、効果はさらに劇的となる。図6は、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>により低温で行った活性化前後のH<sub>2</sub>によるCu-Yの昇温還元スペクトルの一例である<sup>17)</sup>。未処理のゼオライト中のCu<sup>2+</sup>イオンは、200と350℃における2段階還元によって、それぞれ、Cu<sup>+</sup>イオンとCu金属になる。還元・酸化処理後の触媒の還元曲線ではこれらのピークに加えて、120℃に鋭いピークが認められ、新たな活性種の生成が示唆される。著者らの行った活性化は、真空加熱処理、H<sub>2</sub>による還元およびO<sub>2</sub>による再酸化の3過程から成るが、活性種の生成量に及ぼす各過程の

表1 Cu-Yゼオライト上の活性種の生成に及ぼす還元・酸化処理条件の影響

	treatment / K			H <sub>2</sub> consumption / mmol g <sup>-1</sup>	
	evac* <sup>1</sup>	redn* <sup>2</sup>	oxin* <sup>3</sup>	species X	total
effect of evacuation	293	673	673	0.12	0.75
	523	673	673	0.38	0.97
	573	673	673	0.27	0.94
	673	673	673	0.22	0.91
	773	673	673	0.05	0.62
effect of reduction	523	573	473	0.19	1.08
	523	673	473	0.49	1.07
	523	773	473	0.15	0.79
effect of reoxidation	523	673	473	0.49	1.07
	523	673	573	0.49	1.06
	523	673	673	0.38	0.97

Treatments at each stage were performed for \*<sup>1</sup>, 0.5 h; \*<sup>2</sup>, 2 h; \*<sup>3</sup>, 2 h.

温度の影響を表1に示す<sup>18)</sup>。これらの過程のなかで活性種の生成にもっとも顕著な影響を及ぼすものは最初の加熱処理である。これは前に述べたように、配位水によって制御されたCu<sup>2+</sup>イオンのサイトの差異に起因する結果であろう。

図7は、還元・酸化処理の条件によって活性種の量を変化させたCu-Yについての低温CO酸化反応における触媒活性を示したものである<sup>19)</sup>。このような低温領域では、未処理のCu-Yはまったく触媒能を示さないが、処理後のゼオライトでは、活性種の量とCO酸化速度との間には比例関係が認められるので、昇温還元スペクトルにおいて認められた活性

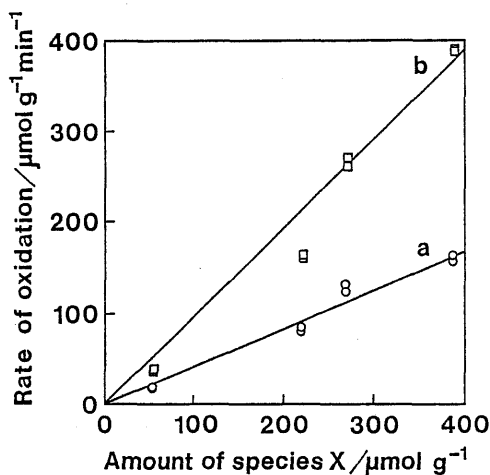


図7 Cu-Yゼオライト触媒のCO酸化活性に及ぼす活性種量の影響  
反応温度, 100℃(a), 120℃(b)。

種がこの反応の触媒中心であるといえるだろう。なお、活性化したCu-YゼオライトによるCO酸化反応の活性化エネルギーは活性種の量に依存せず一定値を示すことから、還元・酸化処理条件を変えて触媒中心の「質」に影響することなく、「量」を変化させることが可能となる<sup>20)</sup>。

#### 4. 銅イオン交換ゼオライトの触媒中心と作用機構

これまで述べてきたように、通常のCuO担持触媒に比べて低い酸化活性しか示さない銅イオン交換ゼオライトも、適切な条件の下で、還元酸化処理を施すことにより、低温

領域で高い触媒活性を示すようになる。しかしながら、その触媒中心の化学構造や作用機構については、研究例も少なく、未だ推測の域を脱していない。図8は、還元・酸化処理による活性化前後のESRスペクトルを示したものであるが<sup>20)</sup>、強磁性体であるCu<sup>2+</sup>イオンのスピン強度は活性化によって著しく減少する。また、活性化後のCu-YにCOを吸着させて測定したIRスペクトルにおいてCu<sup>+</sup>-CO複合

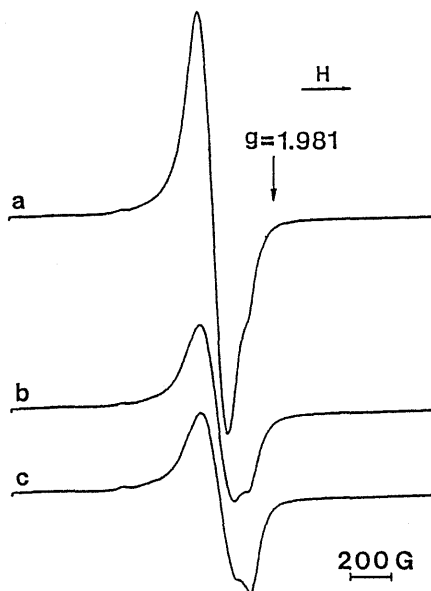


図8 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>による活性化前後のCu-YゼオライトのESRスペクトル  
活性化前(a), 活性化後(b), bの試料のCOによる還元後(c)。

体に帰属される吸収帯はまったく認められていない<sup>20)</sup>。これらの観測から、活性種はイオンの状態にあるのではなく、共有結合性の大きな酸化物であると予想される。しかるに、 $H_2/O_2$ および $CO/O_2$ によって還元・酸化処理を行ったCu-YのX線回折スペクトルにCuOや $Cu_2O$ 結晶の存在は認められていない<sup>10, 18~20)</sup>。

このような状況において、触媒中心の構造やその反応による変化についての知見を得るには、EXAFSスペクトルによる局所構造に関する情報を検討することが有力な手段となる。図9は、活性化後のCu-Yゼオライトとその低温還元後のEXAFSスペクトルのフーリエ解析によって得られた動径分布関数を示したものである<sup>19)</sup>。また、表2は、種々の処理を

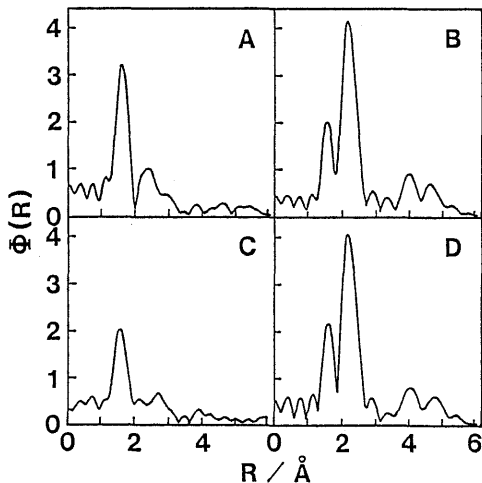


図9  $CO/O_2$ によるサイクル処理中の活性化したCu-Yゼオライトの動径分布

$H_2/O_2$ による活性化後(A), Aの $CO$ による還元後(B), Bの $O_2$ による酸化後(C), Cの $CO$ による還元後(D)。

表2 活性化過程および $CO/O_2$ 処理サイクルにおいてEXAFSスペクトルのデータから得られたCu-Yゼオライト中のCuの構造因子

Sequence	Sample and Treatment	Bond	$R/\text{Å}$	$N$
1	CuY evacuated at 523K	Cu-O	1.97	3.6
2	CuY reduced with $H_2$ at 673K	Cu-Cu	2.51	10.0
3	CuY oxidized with $O_2$ at 473K	Cu-O	1.96	4.4
4	CuY reduced with $CO$ at 423K	Cu-Cu	2.52	5.0
5	CuY oxidized with $O_2$ at 423K	Cu-O	1.96	4.2
6	CuY reduced with $CO$ at 423K	Cu-Cu	2.52	4.9
—	Cu foil	Cu-Cu	2.51	12.0
—	CuO powder	Cu-O	1.96	4.0
—	$Cu_2O$ powder	Cu-O	1.84	2.0

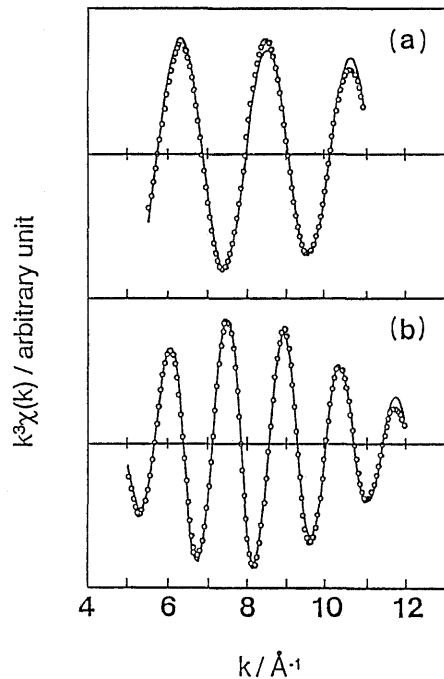


図10  $CO$ による還元前後の活性化したCu-YゼオライトのEXAFS関数におけるシミュレーション

$H_2/O_2$ による活性化後(A), Aの $CO$ による還元後。実線(逆フーリエ変換値), 白丸(計算値)。

行った後の試料について得られた動径分布関数におけるmain peakについてのシミュレーションの結果で、Cu成分の結合距離と配位数を総括したものである<sup>20)</sup>。400℃における水素還元によって、焼成後のCu-Y中の $Cu^{2+}$ イオンは、ほとんどすべてCu金属になり、そのCu-Cu結合の距離はCuフォイルにおけるもの( $R=2.51\text{Å}$ )と同じ値となる。還元したこのCu-Yを200℃で $O_2$ により再酸化すると、

1.96Åの位置にのみ動径分布のピークが認められるが(図9A), これはCuO結晶中のCu-O結合距離と一致する。さらに、このピークについての逆フーリエ解析結果は、CuO散乱から求めた計算値をよく再現することから(図10A)<sup>19)</sup>、還元・酸化処理によって生成したCu-Y上の活性種はCuOであると結論される。

活性化後のCu-Yを触媒反応温度150℃で $CO$ により処理すると、動径分布関数において2.52ÅのCu-

Cu結合の位置にピークが現れ(図9B), このピークについての逆フーリエ変換曲線は, 無限金属結晶におけるCu-Cu散乱から求めた計算値と完全に一致する(図10B)。したがって, 活性種は反応温度においてCOによりCu金属にまで還元されたことになる。活性化前のCu-Y中のCu<sup>2+</sup>イオンはこの温度ではCOと反応せず, 200℃でCu<sup>+</sup>イオンとなり, 750℃の高温に至って初めてCu金属まで還元されることを考慮すれば, 還元・酸化処理がCu成分の活性化にいかにか寄与しているかを示唆している。さらに, 活性化後のCu-Yを, 触媒反応温度においてCO/O<sub>2</sub>により還元・酸化を繰り返すと, 動径分布上にCu-OとCu-Cu結合に対応するピークが交互に出現し(図9CおよびD), 活性種の可逆的な還元・酸化サイクルを認めることができる。

触媒作動温度でのCO/O<sub>2</sub>による還元・酸化サイクル中に生成する金属中のCu原子の平均配位数( $N$  4.9-5.0)は無限結晶中のそれ( $N=12.0$ )に比べて著しく小さい(表2)。このことは活性種が微粒子であることを示唆している。すなわち, 表面原子の割合が大きい微粒子における原子の平均配位数は, 巨大結晶中のそれに比べて小さくなるということである。ここで, 球形粒子を仮定して, Greigor-Lytleの理論<sup>21)</sup>を用いて計算すると,  $N=5.0$ のCu金属は6Å程度の粒径であり, 約10個のCu原子から成るクラスターということになる。さらに, 触媒作動状態においてこの配位数が変化しないことから(表2), 活性種も10個のCu原子から成るCuOクラスターであると結論される。このような微粒子はY型ゼオライトのsuper cage(約12Å)の中に存在しうるし, 通常のX線回折の測定によって観測することは困難なのである。

## 5. おわりに

酸化触媒としての銅イオン交換ゼオライトは, Cu-SiO<sub>2</sub>やCu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の担持酸化物触媒に比べて低活性であるという理由から, これまであまり研究の対象とはならなかった。したがって, その特性についても未知の部分が多く残している。しかしながら, 還元・酸化処理を一例として, 適切な前処理を施すことによって, このゼオライトに通常触媒を凌駕する触媒能を具備させることができるのであ

る。特に, 低温領域において優れた触媒能を示す活性化銅ゼオライトは, 高温では副反応生成物が問題となる部分酸化反応や複雑な有機化合物の酸化反応における選択率の向上のために, 有効な固体触媒として一考に値するであろう。

## 参考文献

- 1) US Patent 3,444,253 (1969); 3,497,462 (1970).
- 2) M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai and S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1629 (1981).
- 3) H. Arai, H. Tominaga and J. Tsuchiya, *Proc. Int. Congr. Catal. 6th*, **2**, 997 (1977).
- 4) G. K. Borekov, N. N. Bobrov, N. G. Maksimov, V. F. Anufrienko, K. G. Ione and N. A. Shestakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **201**, 887 (1971).
- 5) K. G. Ione, N. N. Bobrov, G. K. Borekov and L. A. Vostrikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **210**, 388 (1973).
- 6) G. K. Borekov, *Proc. Int. Congr. Catal. 5th*, **2**, 981 (1973).
- 7) N. G. Maksimov, K. G. Ione, V. F. Anufrienko, R. N. Kuzunetsev, N. N. Bobrov and G. K. Borekov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **217**, 135 (1974).
- 8) M. Sano, T. Maruo, H. Yamatera, M. Suzuki and Y. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 52 (1987).
- 9) S. Tanabe and H. Matsumoto, *Appl. Catal.*, **45**, 27 (1988).
- 10) J. O. Petunchi and W. K. Hall, *J. Catal.*, **80**, 403 (1983).
- 11) C. M. Nacchache and Y. B. Taarit, *J. Catal.*, **22**, 171 (1971).
- 12) R. G. Herman, J. H. Lunsford, H. K. Beyer, P. A. Jacobs and J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2388 (1975).
- 13) P. A. Jacobs, W. DeWilde, R. A. Shoonhydt and J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 1221 (1976).
- 14) I. E. Maxwell and E. Dent, *J. Catal.*, **41**, 412 (1976).
- 15) I. E. Maxwell, R. S. Downing and S. A. J. van Lange, *J. Catal.*, **61**, 485 (1980).
- 16) P. A. Jacobs and H. K. Beyer, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1174 (1979).
- 17) H. Matsumoto and S. Tanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 875.
- 18) S. Tanabe and H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc., JPN.*, **63**, 192 (1990).
- 19) S. Tanabe and H. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **1989**, 539.
- 20) H. Matsumoto and S. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4207 (1990).
- 21) R. B. Greigor and F. W. Lytle, *J. Catal.*, **63**, 476 (1980).