

NO_x触媒としてのCu-ZSM-5中のCuイオンの配位構造と反応性

田辺稔貴，飯島朋子，横田幸治，小岩井明彦，水野二郎

Reactivity and Coordination Structure of Cu Ion in Cu-ZSM-5 for NO_x Reduction Catalysts

Toshitaka Tanabe, Tomoko Iijima, Koji Yokota, Akihiko Koiwai, Jiro Mizuno

要 旨

近年，特に酸素過剰雰囲気下においてNO_xを浄化できる触媒が求められており，炭化水素を還元剤とする各種触媒の研究が行われている。本研究では，酸素過剰雰囲気においても炭化水素によって選択的にNO_xを還元することのできる触媒であるCu-ZSM-5について，触媒中のCuの存在状態と触媒活性との関係，および熱劣化に伴うCuの状態変化とその原因についての研究を行った。

アンモニア吸着赤外分光およびCu²⁺の電子スピン共鳴（ESR）の結果から，担持量によってCuの担持状態が変化すること，およびNO_x還元反応の活性点がイオン交換サイトに存在するCuイオンであり，触媒中に存在するブレンステッド酸点は直接には反応に関与しないことが明らかになった。

また，この触媒の熱劣化の過程を固体核磁気共鳴（固体MAS NMR）およびESRによって解析した結果，この触媒の熱劣化はCuの凝集ではなく，ゼオライトの脱Alによって引き起こされるCuの移動に伴う配位状態の変化によるものであることが明らかになった。さらに，この劣化の原因と考えられるゼオライトの脱Alは，ゼオライト中に残存するブレンステッド酸点によるものであることが非経験的分子軌道計算から示唆された。

Abstract

Recently, the demands for catalysts capable of reducing NO_x in net oxidizing atmosphere has been increasing, which promotes the research on catalysts using hydrocarbons to reduce NO_x. Cu-ZSM-5 is one of the catalysts which reduce NO_x with hydrocarbons in net oxidizing atmosphere. We investigated the relationship between the states of copper in Cu-ZSM-5 and its reactivity, and also the change in the state of Cu with thermal deactivation.

The results of infrared absorption spectroscopy of adsorbed NH₃ and electron spin resonance (ESR) of Cu²⁺ show that the states of copper in Cu-ZSM-5 vary with Cu loading. It was clarified by comparison between the states of copper and the activity of NO_x reduction of Cu-ZSM-5 that the active sites for NO_x reduction were Cu ions at the ion exchange sites in zeolite and that Brønsted acid sites did not contribute to the NO_x reduction directly.

From solid state nuclear magnetic resonance and ESR results, the thermal deactivation was found to occur by the migration of copper ions which was induced by the dealumination of zeolite, not by the aggregation of copper ion. Ab initio molecular orbital calculation on the model of zeolites suggested that the dealumination was caused by the Brønsted acid sites.

キーワード

Cu-ZSM-5, NO_x, C₃H₆, ブレンステッド酸点, IR, ESR, NMR, 熱劣化, 脱Al, 量子化学計算

1. はじめに

NO_xは大気汚染物質の一つであり、酸性雨の原因物質の一つと考えられている。大気環境中のNO_x濃度は依然として減少の傾向が見られず、固定・移動発生源ともにNO_xの排出を削減することは大気環境問題の中で大きな課題の一つである¹⁾。通常の自動車用ガソリンエンジンなどのように、燃料を化学当量比の酸素または空気によって燃焼させる場合には、三元触媒システムによるNO_xの除去が行われている。しかし、このシステムでは酸素を過剰に含む雰囲気においてはNO_xを十分に除去することができない。このような雰囲気においてNO_xを除去する技術についてはいくつかの研究が行われており、また実用化もされている。アンモニアによるNO_xの選択還元は実用化されている技術のひとつであり、大規模固定発生源において用いられている。しかし、この方法はアンモニアの取り扱いや、有害性の問題から自動車などの移動発生源や、小規模固定発生源には用いることができず、より簡便な技術が求められている。

ゼオライトの一種であるZSM-5に銅をイオン交換したCu-ZSM-5はNO_xの直接分解触媒として知られていたが²⁾、1988年にこの触媒によって酸素過剰雰囲気においても炭化水素により選択的にNO_xを還元できることが見いだされた³⁻⁵⁾。その後、酸素過剰雰囲気における選択的NO_x還元に有効な触媒系として銅以外の金属イオンをイオン交換したゼオライト系触媒⁶⁻⁸⁾や、アルミナ系触媒^{9,10)}、貴金属系触媒¹¹⁻¹³⁾などが見いだされ、現在も活発に研究が行われている。また、還元剤として炭化水素以外に、より取り扱いの容易なアルコールなどを還元剤として用いた反応の研究も行われている。この様な触媒系によるNO_xの選択還元は固定・移動の発生源を問わず適用できる可能性があり、大きな関心を集めている。

上に述べたような触媒系における炭化水素によるNO_xの選択還元反応では、その反応機構や、活性サイトの構造、性質などについては幾つかの提案が行われているが¹⁴⁻¹⁶⁾、明らかになっていない点が多い。本研究では選択的NO_x還元触媒の代表的な触媒であるCu-ZSM-5について、触媒の作用機構や活性サイトの構造、および高温における熱劣化の機構の解明とその抑制方法を探るための検討を行った^{17,18)}。

2. 触媒調製

Cu-ZSM-5の調製は以下に示すようなイオン交換法によって行った。出発物質としては酢酸銅、およびNH₄-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 40および23.3)を用いた。

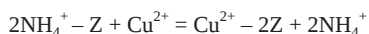
酢酸銅水溶液にアンモニア水を加えることによってpH = 11に調整し、水溶液中の銅イオンを銅アンミン錯体[Cu(NH₃)₄]²⁺とした。この水溶液にNH₄-ZSM-5を加え、60℃に加熱しながら24時間攪拌を行い、銅イオンによるイオン交換を行った。その後、濾過、洗浄を行い100℃において24時間乾燥させた。乾燥した試料を1L/min.の空気流通下において500℃で1時間焼成して触媒を得た。調製した触媒のCu担持量はイオン交換に用いる溶液の濃度を变化させることによってコントロールした。原子吸光分析による定量の結果、調製した触媒のCu担持量はCu/2Al = 0.13 ~ 1.67 (Cu : 0.54 ~ 6.83wt%)であった。

3. Cuの担持状態と触媒活性

3.1 赤外吸収 (IR) および電子スピン共鳴 (ESR) による担持状態の解析

塩基性気体であるアンモニア (NH₃) は固体表面の酸点に吸着する。その際、酸点の種類によって吸着状態が異なり、ブレンステッド酸点 (H⁺) に吸着した場合はアンモニウムイオン (NH₄⁺) の状態となり、ルイス酸点 (Cu²⁺などの金属イオン) に吸着した場合はアンモニア (NH₃) の状態となる。従って吸着したアンモニアのIRスペクトルを測定し、それぞれのスペクトル強度を定量することによってゼオライト中のブレンステッド酸点、およびルイス酸点を定量することができる。

ゼオライトへCuイオンがCu²⁺としてイオン交換されるとすると、イオン交換は次のように進行する。



(Zはゼオライトを表す)

ゼオライト中のNH₄⁺は焼成によってブレンステッド酸点になるので、イオン交換が進むにしたがってゼオライト中のブレンステッド酸点が減少し、ルイス酸点 (Cu²⁺) が増加する。従って、アンモニア吸着IRスペクトルによってゼオライト中のブレンステッド酸点を定量すれば、イオン交換の進行度合いがわかる。

IRスペクトルの測定は以下のように行った。試料を

薄い円盤状に成形し、ヒーターによって加熱できるように工夫された石英製のセルに入れ、真空ポンプによって排気しながら、300 °Cにおいて1時間加熱し、脱水した。その後室温まで放冷し、アンモニア吸着前のスペクトルを測定した。その後、排気しながら再び、100 °Cで10分間加熱した後、100 °Cにおいて110 Torr (1 Torr = 133.3 Pa) のアンモニアをセル内に導入して吸着させた。その後、100 °Cにおいて10分間排気し、室温に放冷した後、アンモニア吸着後のIRスペクトルを測定した。Fig. 1にCu-ZSM-5に吸着したアンモニアのIR差スペクトルを示す。差スペクトルとはアンモニア吸着後のスペクトルからアンモニア吸着前のスペクトルを差し引いたもので吸着したアンモニアによるスペクトルのみが現れる。Fig. 1において 1460cm^{-1} 付近の吸収はブレンステッド酸点 (H^+) に吸着した NH_4^+ の変角振動バンドに対応し、 1620cm^{-1} 付近の吸収はルイス酸点 (Cu^{2+}) に吸着した NH_3 の変角振動バンドに対応する¹⁹⁾。各バンドの吸収強度から試料中のブレンステッド酸点の数、およびルイス酸点の数を定量できる。試料中のブレンステッド酸量 (相対値: Cu担持量 = 0のときの酸量を100%とした) をCu担持量に対してプロットするとFig. 2のようになった。図中の破線および一点鎖線はCuのイオン交換が二価イオンで進行した場合、および一価イオン

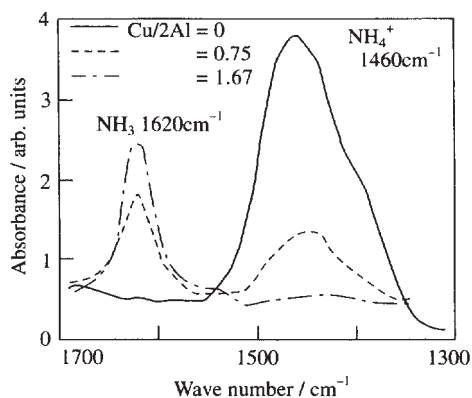


Fig. 1 IR spectra of adsorbed NH_3 on Cu-ZSM-5. The absorption band at 1620cm^{-1} corresponds to the deformation band of NH_3 on the Cu ion and that at 1460cm^{-1} corresponds to the deformation band of NH_4^+ on the Brønsted acid site.

で進行した場合のブレンステッド酸量の減少を示したものである。Fig. 2からわかるように、ブレンステッド酸点の減少挙動はCuイオンが Cu^{2+} としてイオン交換される場合に一致しており、Cuイオン1個につき2個の酸点を占有することが明らかになった。また、ブレンステッド酸点はCu担持量の増加と共に減少していくものの、Cu/2Alが1になるあたりで減少が飽和し、イオン交換前のブレンステッド酸量の約10%がイオン交換されずに残った (残存酸点)。したがって、ゼオライトへのCuのイオン交換は約90%程度まで進行するものとみなせる。

次にESRによる解析の結果について述べる。遷移金属イオンの一つである Cu^{2+} は常磁性イオン ($3d^9$, $S = 1/2$) であり、ESRによる解析が可能である。ESRスペクトルは試料10mgを秤量し、Bruker社製ESP300Eを用い、Xバンド (9.5GHz) で、室温において測定した。ESRスペクトルは微分強度で記録され、その二回積分強度は試料中に存在する孤立 Cu^{2+} 濃度に比例するので、既知濃度の標準試料と比較することにより、触媒中にイオン交換されている Cu^{2+} 濃度を定量することができ

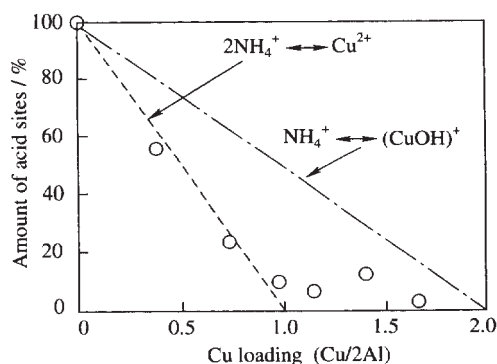


Fig. 2 Cu loading dependence of the amount of the Brønsted acid sites in Cu-ZSM-5. The amount of acid sites is normalized to acid sites of $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ so that the amount of acid sites in $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ($\text{Cu}/2\text{Al} = 0$) is 100%. The broken line corresponds to the case of copper exchange with NH_4^+ as Cu^{2+} and the dash-dotted line corresponds to the case of copper exchange as monovalent cation like $\text{Cu}(\text{OH})^+$.

る。Fig. 3にESRスペクトルの積分強度から求めた孤立 Cu^{2+} 濃度の担持量による変化を示す。図中の直線は担持した全てのCuが孤立 Cu^{2+} になったと仮定した場合の Cu^{2+} 濃度である。これからわかるように担持量の低い領域においては担持された全てのCuが孤立 Cu^{2+} として存在するが、担持量が増加し、 $\text{Cu}/2\text{Al}$ が0.75を越えると孤立 Cu^{2+} 濃度はやや減少し $\text{Cu}/2\text{Al}$ が1.5以上ではほぼ一定値を示した。

以上のIRおよびESRによる解析から、ゼオライト中のCuの担持状態について以下のように考察し、Fig. 4を得た。担持量の低い領域においては、Cuの担持量の増加に伴ってブレンステッド酸点が減少し、また、担持された全てのCuが孤立 Cu^{2+} としてESRスペクトルによって観測されたことから、Cuの担持は理想的な Cu^{2+} のイオン交換によって進行し、担持されたCuは全て孤立 Cu^{2+} の状態で高分散にイオン交換されていると考えられる。 $\text{Cu}/2\text{Al}$ が0.75～1.0の領域では、ブレンステッド酸点が減少し Cu^{2+} が増加しないことから、この領域でのイオン交換種はESRに不活性な Cu^+ であると推定した。 $\text{Cu}/2\text{Al}$ が1.5以上の領域においてはブレンステッド酸点および孤立 Cu^{2+} 量が共に担持量に対して変化していないことから、担持されたCuはイオン交換されておらず、ゼオライト外表面に析出してい

ると考えられ、実際にSEM観察によってゼオライト外表面に付着したCuOの存在を確認した。以上の考察をもとに、次のような計算を行った。

全ブレンステッド酸点の数を $N(\text{B}_0)$ = 定数、ブレンステッド酸点の数を $N(\text{B})$ 、 Cu^{2+} 濃度を $N(\text{Cu}^{2+})$ 、 Cu^+ 濃度を $N(\text{Cu}^+)$ 、CuO濃度を $N(\text{CuO})$ 、Cu担持量を $N(\text{Cu})$ とすると以下のような関係が成り立つ。

$$N(\text{Cu}) = N(\text{Cu}^{2+}) + N(\text{Cu}^+) + N(\text{CuO})$$

$$N(\text{B}_0) - N(\text{B}) = N(\text{Cu}^{2+}) + N(\text{Cu}^+)$$

この関係式の中で、 $N(\text{Cu})$ と $N(\text{B}_0)$ は既知の値であり、 $N(\text{Cu}^{2+})$ および $N(\text{B})$ はそれぞれESRおよびIRの測定から得られる。従って、上の2式の関係を使って $N(\text{Cu}^+)$ と $N(\text{CuO})$ が得られ、Cuの担持量に対して、それぞれの担持状態のCu量をプロットするとFig. 4が得られる。

3. 2 Cuの担持状態と触媒活性との関係

IRおよびESRによるブレンステッド酸点およびCuの担持状態の解析によって、担持されたCuには幾つかの異なった状態が存在することが明らかになった。従って触媒活性を検討する場合、Cuの担持量のみでなく、担持状態も含めて検討する必要がある。Fig. 5にCu-ZSM-5による、酸素過剰雰囲気下の排気モデルガス中での NO_x 浄化率のCuイオン量 ($\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+$) に対するプロットを示す。この触媒活性はCu担持量の異なる試料についてTable 1のNo.1の排気モデルガスを

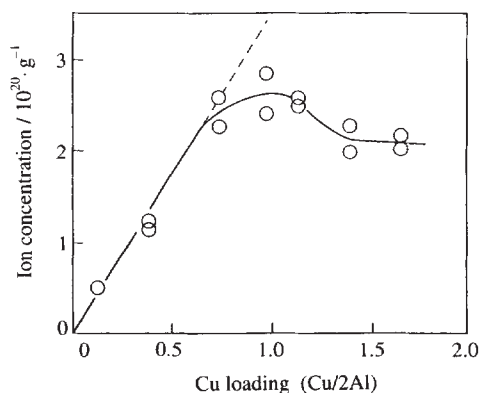


Fig. 3 Cu loading dependence of Cu^{2+} concentration in Cu-ZSM-5. Cu^{2+} concentration is estimated from ESR spectra. The straight line corresponds to the case in which all loaded Cu are exchanged with NH_4^+ as isolated Cu^{2+} .

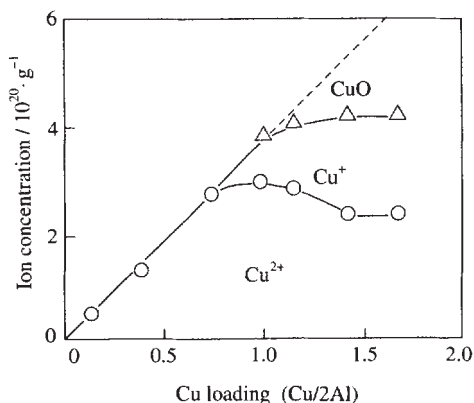


Fig. 4 The relationship between the amounts of Cu species in Cu-ZSM-5 and Cu loading. The straight line corresponds to the case in which all loaded Cu are exchanged with NH_4^+ as isolated Cu^{2+} .

用い、空間速度：180000h⁻¹，反応温度：600 ～ 100 の降温法によって測定した結果である。転化率がほぼ反応速度に比例し、さらにその反応速度が活性点の数に比例すると考えられる低温領域では、NO_x転化率すなわち反応速度は総Cuイオン量（Cu²⁺+ Cu⁺）にほぼ比例していることから、Cu-ZSM-5によるNO_x還元反応の活性点はゼオライト中のイオン交換サイトにイオン交換されたCuイオン（Cu²⁺+ Cu⁺）であり、ゼオライト中のブレンステッド酸点やゼオライト外表面に担持されたCuはNO_x還元反応には直接関与しないと考

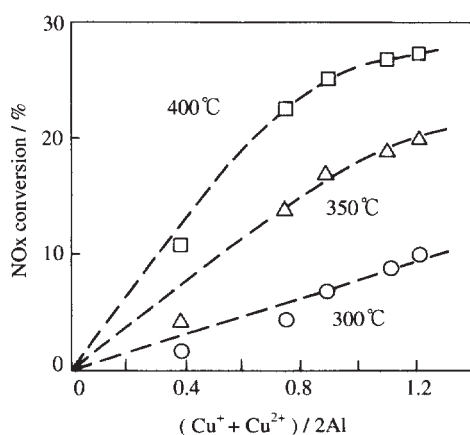


Fig. 5 The relationship between NO_x conversion and total copper ion concentration (Cu⁺+ Cu²⁺). Total copper ion concentration was estimated from ESR and IR results as shown in Fig. 4.

Table 1 Composition of simulated exhaust gas.

	Gas concentration/%	
	No.1	No.2
CO	0.12	0.46
H ₂	0.04	0.16
C ₃ H ₆	0.08	0.10
NO	0.12	0.074
O ₂	4.3	8.7
CO ₂	11.9	9.3
H ₂ O	3	3
N ₂	Balance	Balance

えられる。さらに、2種の活性種（Cu²⁺+ Cu⁺）が、NO_x還元反応に対し等価に寄与していると考えられることから、NO_x還元時にCu²⁺- Cu⁺価数変化が反応の本質に関与するものと考えられることができる。

4. 熱劣化解析

4. 1 触媒劣化とCuイオンの配位構造の変化

Cu-ZSM-5は水蒸気を含む雰囲気中で高温に加熱されると触媒活性が低下する事が知られている^{20, 21)}。Fig. 6にTable 1に示したNo.2の排気モデルガス中で5時間熱処理を行った後のCu-ZSM-5のNO_x浄化活性の測定結果を示す。なお、熱処理は600，700，800の3種類の温度で行い、触媒活性の測定はTable 1に示したNo.1の排気モデルガスを用い、空間速度：180000h⁻¹，反応温度：600 ～ 100 の降温法によって測定した。また、活性の測定に用いた触媒のCu担持量はCu/2Al = 0.49であった。この図からわかるように600以上の熱処理によってNO_x浄化活性が低下している。このような熱処理に伴う活性の低下の原因を探り、耐熱性向上の指針を得るため、主に固体MAS NMRおよびESRの測定によって熱処理に伴うゼオライト格子の状態、およびCuイオンの状態変化について調べた。

まず、熱処理による²⁹Si，²⁷Alの固体MAS NMRスペクトルの変化をFig. 7に示す。²⁹Siの固体MAS NMRス

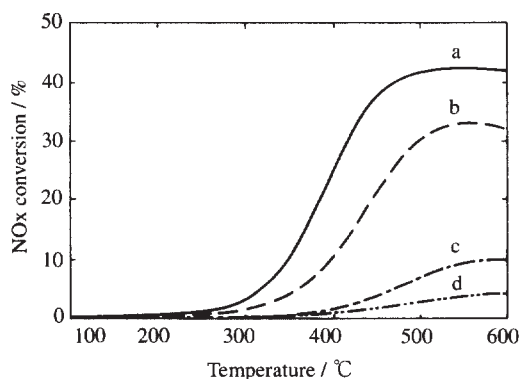


Fig. 6 Temperature dependence of NO_x conversions in the reaction of simulated exhaust gas (Table 1: No.1) with Cu-ZSM-5; a) unheated, b) heated at 600，c) 700 and d) 800，for 5 hours in simulated exhaust gas (Table 1: No.2).

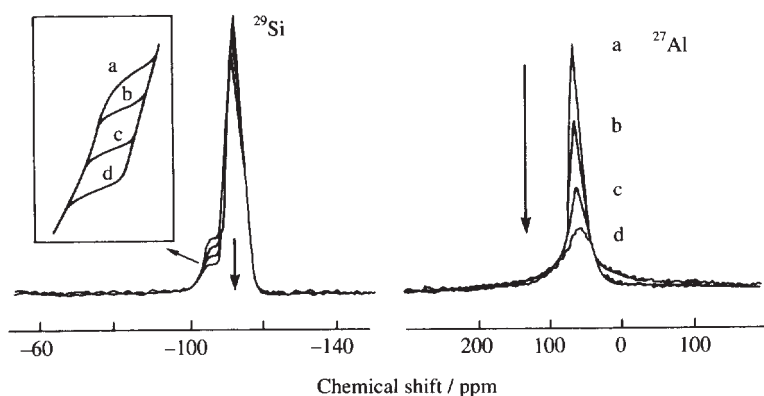


Fig. 7 ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectra of Cu-ZSM-5 heated for 5 hours in simulated exhaust gas (Table 1 : No.2) ; a) unheated, b) heated at 600 , c) 700 and d) 800 .

Table 2 Concentration of Cu^{2+} in Cu-ZSM-5 estimated from ESR spectrum.

Heating temperature /	Cu^{2+} concentration / $10^{20} \cdot \text{g}^{-1}$
Unheated	1.14
600	1.10
700	1.07
800	1.13

ペクトルには-115ppmと-107ppmにピークがみられ、これらはそれぞれSiにAlが結合していないSi、およびSiにAlが一つ結合したSiに対応するピークである^{2,2)}。-107ppmのピークは熱処理温度が高くなるにつれて減少していることがわかる。また、 ^{27}Al のスペクトルには70ppmにゼオライト骨格中のAl (tetrahedral) に対応したピークがみられる。このピークも、熱処理温度が高くなるにつれて減少した。これらの変化はいわゆる“脱Al”という現象であり^{2,3)}、熱処理に伴ってゼオライト骨格の局所的な結合状態が変化していることがわかる。

次に、ESRの測定によって得られた結果について述べる。まず、スペクトルの積分強度から得られた孤立 Cu^{2+} 濃度の熱処理温度による変化をTable 2に示す。この結果から、孤立 Cu^{2+} 濃度は熱処理温度によらず一定であり、イオン交換された全てのCuに対応した孤立 Cu^{2+} 濃度が得られた。もし、熱処理に伴ってCuが金属状態あるいは酸化物として凝集すれば、CuのESR

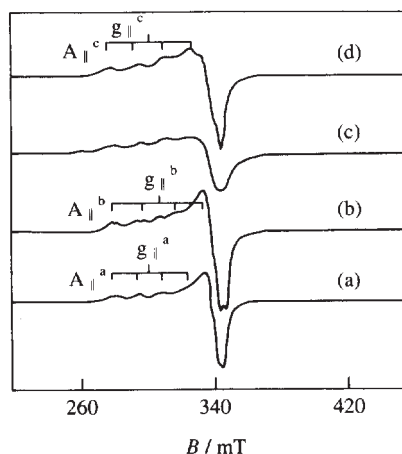


Fig. 8 ESR spectra of Cu^{2+} in Cu-ZSM-5 heated for 5 hours in simulated exhaust gas (Table 1 : No.2) ; a) unheated, b) heated at 600 , c) 700 and d) 800 . Each sample was dehydrated by evacuation at 500 for 2 hours before measurement and ESR spectra were measured at room temperature.

スペクトルは観測されないで、得られた孤立 Cu^{2+} 濃度は減少するはずである。従って、本実験の熱処理条件では、熱処理に伴ってCuの凝集は起きていないことが明らかになった。

Fig. 8に熱処理後のCu-ZSM-5中の Cu^{2+} のESRスペク

トルを示す。このスペクトルは、試料を500 で2時間、 $\sim 10^{-3}$ Torrの減圧下で加熱することによって脱水した後、室温において同じ減圧下で測定した。また、Fig. 9とFig. 10に熱処理を行っていない試料のスペクトルと800 熱処理後の試料のスペクトルのシミュレーションを示し、シミュレーションに用いたパラメータをTable 3に示した。シミュレーションにはBruker社製のシミュレーションプログラム“Simfonia”を用いた。

それぞれのスペクトルに見られる低磁場側の構造は超微細分裂と呼ばれ、 Cu^{2+} の配位構造を反映する。こ

の構造は熱処理の温度が高くなるにつれて変化しており、このことから熱処理に伴ってゼオライト中における Cu^{2+} の配位構造が変化していることがわかる。次に、この配位構造の変化に伴うCuイオンの化学的性質の変化を調べるために、NOおよび C_3H_6 の吸着によるESRスペクトルの変化を測定する実験を行った。Fig. 11に室温において10TorrのNOを導入した後のESRスペクトルを示す。ここで吸着の前処理として試料を500において2時間、 $\sim 10^{-3}$ Torrの減圧下で加熱し、脱水を行った。熱処理を行っていない、活性の高い触媒では、NOを試料に導入した直後にスペクトル強度が大きく

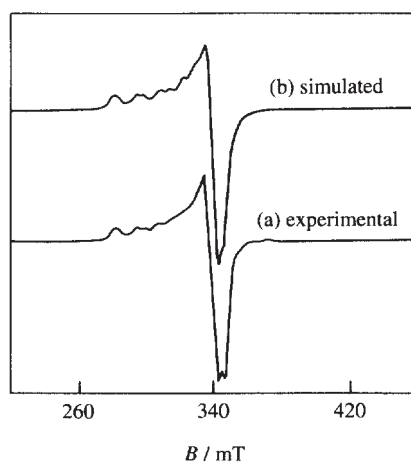


Fig. 9 The ESR spectra of the unheated Cu-ZSM-5 measured at room temperature after the dehydration by evacuation at 500 for 1 hour ; (a) experimental, (b) simulated.

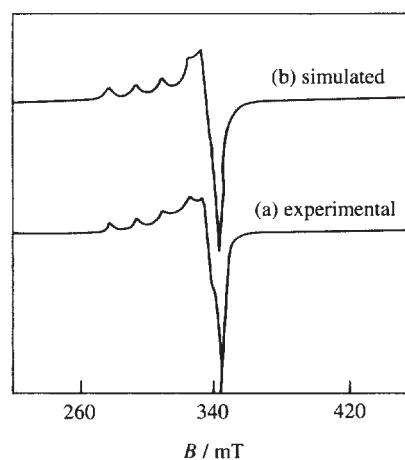


Fig. 10 The ESR spectra of the Cu-ZSM-5 heated at 800 for 5 hours in the simulated exhaust gas (Table 1 : No.2) measured at room temperature after the dehydration by evacuation at 500 for 1 hour ; (a) experimental, (b) simulated.

Table 3 ESR parameters used in spectrum simulation.

	g	$g_{\perp}$	A / mT	$A_{\perp}$ / mT
Species a (unheated and heated at 600)	2.327	2.067	140	10
Species b (unheated and heated at 600)	2.289	2.050	155	10
Species c (heated at 800)	2.313	2.065	160	15

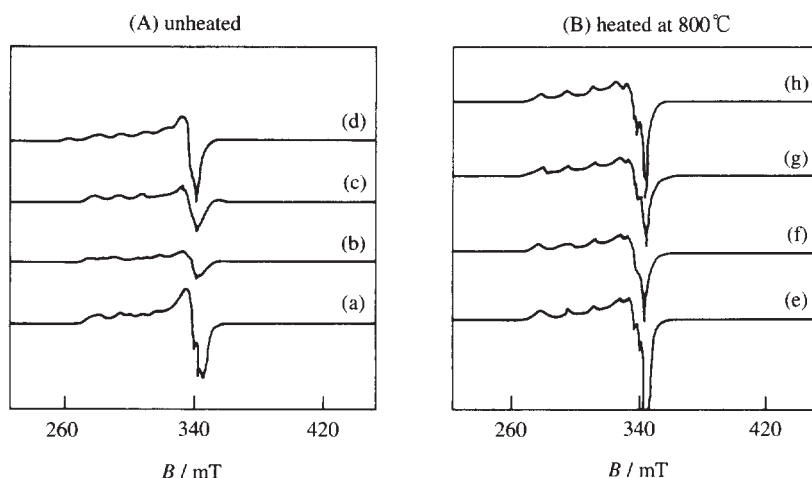


Fig. 11 ESR spectra of Cu-ZSM-5 after the introduction of 10 Torr of NO at room temperature. For the dehydration the sample was evacuated at 500 for 2 hours ; (A) spectra of the unheated sample, (a) after the dehydration, (b) just after the introduction of NO, (c) 1 min. after the introduction and (d) 5 min. after the introduction, (B) spectra of the sample heated at 800 for 5 hours in the simulated exhaust gas (Table 1 : No.2), (e) after the dehydration, (f) just after the introduction of NO, (g) 1 min. after the introduction and (h) after evacuation at room temperature.

減少し、同時にスペクトルのプロファイルも変化した。このことは、NOがゼオライト中の Cu^{2+} に吸着したことによって、 Cu^{2+} の電子状態および配位構造が変化したことを示しており、熱処理を行っていないゼオライト中の Cu^{2+} がNOとの高い反応性を有していることがわかる。一方、熱処理後の触媒では、活性の高い試料で見られたような変化は認められず、熱処理後のゼオライト中の Cu^{2+} の反応性が低いことが明らかになった。Fig. 12にNO吸着後のスペクトル強度の時間変化を示す。熱処理をしていない触媒ではNO導入直後にスペクトル強度が大きく減少し、その後時間と共にゆっくりと増加し約110分後において脱水前の値へ回復した。しかし、800 熱処理後の触媒ではスペクトル強度はNOの導入によって変化せず、一定であった。この強度の変化はゼオライト中のCuイオンの酸化還元 ($\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{+}$) に対応していると考えられ、高活性の触媒中のCuイオンの酸化状態が容易に変化するのに対して、熱処理によって活性が低下した触媒中の

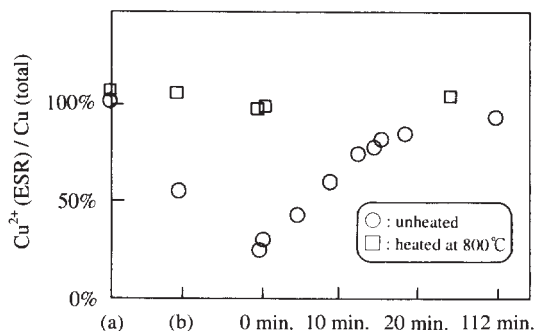


Fig.12 The change in the intensity of the ESR spectrum with time after the NO (10 Torr) introduction. For the dehydration the sample was evacuated at 500 for 2 hours ; (a) before the dehydration, (b) after the dehydration, $\circ$: the intensity for unheated Cu-ZSM-5, $\square$: the intensity for Cu-ZSM-5 heated at 800 for 5 hours in the simulated exhaust gas (Table 1 : No.2).

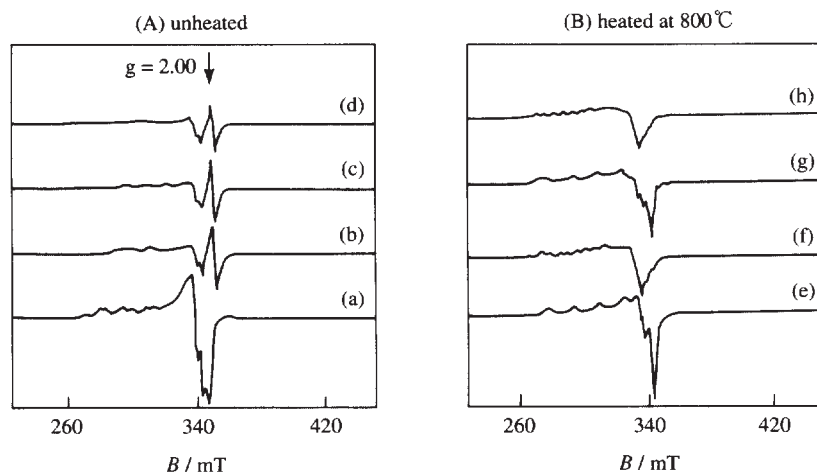


Fig. 13 ESR spectra of Cu-ZSM-5 after the introduction of 10Torr of C_3H_6 . For the dehydration the sample was evacuated at 500 for 2 hours ; (A) spectra for the unheated sample, (a) after the dehydration, (b) just after the introduction of C_3H_6 , (c) 1 min. after the introduction and (d) 13 min. after the introduction, (B) spectra for the sample heated at 800 for 5 hours in simulated exhaust gas (Table 1 : No.2), (e) after the dehydration, (f) just after the introduction of C_3H_6 , (g) after evacuation at room temperature and (h) just after the introduction of C_3H_6 .

Cuイオンは Cu^{2+} の状態のままであることが明らかになった。

次に室温における、10Torrの C_3H_6 導入後のESRスペクトルの変化をFig. 13に示す。試料の前処理としてNOの場合と同様に、500において $\sim 10^{-3}$ Torrの減圧下で2時間加熱し、脱水を行った。熱処理を行っていない高活性の試料では C_3H_6 の導入によって、 Cu^{2+} のスペクトル強度が大きく減少すると同時に、 $g = 2.00$ 付近に新たな吸収が見られた。 Cu^{2+} のスペクトル強度の減少は、 C_3H_6 の吸着によって C_3H_6 から Cu^{2+} へ電子移動が起き、 Cu^{2+} が Cu^+ に還元されたためと考えられる。また、 $g = 2.00$ 付近に見られる吸収はこの電子移動によって生成した C_3H_6 由来の吸着有機ラジカルであると考えられる。一方、800 熱処理後の触媒では、 C_3H_6 の吸着によってESRスペクトルのプロファイルが変化した、この変化は室温での排気によって吸着前のプロファイルに可逆的に戻った。このことからこのプロファイルの変化は C_3H_6 の物理吸着によるもので

あると考えられ、熱処理によって活性が低下した触媒では C_3H_6 の吸着によって化学的な反応が起きず、銅イオンの反応性が低いことが明らかになった。

以上のESR実験の結果から、熱処理によって活性が低下した触媒中の銅イオンの配位構造が変化しており Cu^{2+} の状態で原子レベルの高分散状態を保っているものの、NOおよび C_3H_6 の両方に対して反応性が低い状態になっていることが明らかになった。

800 熱処理後の試料のESRスペクトルのプロファイルの解析から得られたパラメータ (g , A ; Table 3) はL. Kevanらによって報告されているCu-ZSM-5中の Cu^{2+} のESRパラメータの値に非常に近い²⁴⁾。彼らはこれらの値をゼオライト骨格の酸素5員環中に位置している Cu^{2+} に帰属させている (Fig. 14)。この帰属に従えば、800 熱処理後の Cu^{2+} は5員環中に位置していると考えられるが、より正確な存在位置を明らかにするためには他の分光学的手法などによってさらに検討が必要であると思われる。

4.2 熱劣化の原因とその対策

今までに述べてきたように、Cu-ZSM-5の熱処理による活性の低下はゼオライト中にイオン交換されたCuイオンの存在位置、およびそれに伴う化学的な状態の変化によるものであることが明らかになった。

一般に、イオン交換された陽イオンの存在位置はゼオライト格子と陽イオンとの間の相互作用によって決まると考えられる。今回の固体MAS NMRの測定結果から、熱処理後の試料中では脱Alが起き、ゼオライト格子の状態が変化していることが明らかになっている。このようなゼオライト格子の状態変化はゼオライト格子とCuイオンの間の相互作用の変化をもたらし、Cuイオンの安定な位置を変化させるものと考えられる。従って、Cu-ZSM-5の状態変化を抑制し、熱安定性を向上させるためにはゼオライト格子の脱Alを抑制する必要がある。この脱Alはゼオライトのイオン交換サイトに存在するブレンステッド酸点 (H^+) によって促進されることが指摘されており²⁵⁾、また以下に示すように、我々が行った分子軌道法による量子化学計算によっても支持される。

ゼオライトのような固体あるいは巨大分子について量子化学計算を行う場合、適当なモデルでその構造を代表させることが必要であるが、今回の計算ではFig. 15に示すようなモデルを用いて計算を行った。このモデ

ルはS. Beranが用いたもの²⁶⁾と同一である。計算には汎用大型計算機IBM3090上で非経験的分子軌道計算ソフトGaussian86を用いた。また、基底関数はS. Beranらが用いたSTO-3Gよりも精度が高い計算結果が期待される3-21Gを用いた。イオン交換サイトにある陽イオンとしては、水素イオンおよびアルカリ金属原子として、LiとNaについて計算した。計算結果をFig. 16に示す。この計算結果から陽イオンの電気陰性度が高くなるにつれてAl-O間の結合距離が長くなり、結合次数が低くなっており、これはAl-O間の結合が弱くなっていることを示している。このことからゼオライト中での脱Alは水素イオンによってイオン交換されて

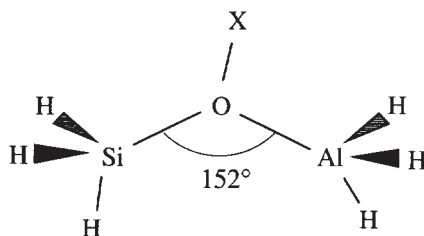


Fig. 15 The model of zeolite used in the ab-initio molecular orbital calculation.

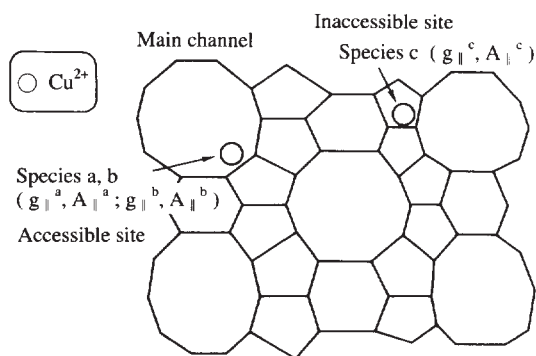


Fig. 14 Schematic representation of the (100) face of ZSM-5 showing the 10-membered ring accessible to adsorbates and smaller 5-membered rings inaccessible to adsorbates²⁴⁾.

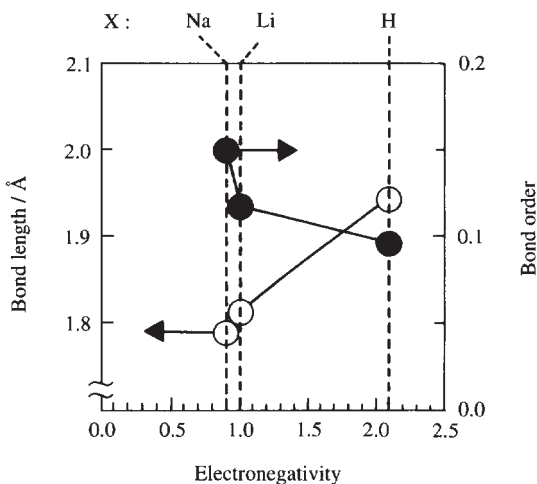


Fig. 16 The relationship between electronegativity and bond order or bond length of Al-O.

いるサイト（ブレンステッド酸点）で起きやすいことがわかる。

以上の結果から，Cu-ZSM-5の活性低下を抑制するためにはゼオライト中に存在するブレンステッド酸点を減少させることが有効であると予想される。

5. まとめ

酸素過剰雰囲気下においてNO_xを還元することのできる触媒であるCu-ZSM-5中でのCuの担持状態を検討した結果，担持量によってCuの担持状態が異なること，および炭化水素によるNO_x還元反応の活性点がイオン交換サイトにあるCuイオンであることが明らかになった。また，この触媒の熱処理に伴う活性の低下がCuの凝集のためではなく，ゼオライト中のCuイオンがその配位構造の変化に伴って，化学的に反応性の低い状態に変化するためであることが明らかになった。さらに，このCuイオンの状態変化はゼオライトの脱Alによるものと考えられ，この抑制のためには残存するブレンステッド酸点を減少させることが有効であることが示唆された。

参 考 文 献

- 小淵存，尾方敦，大内日出夫：化学総説 No.10，大気の化学，(1990)，181，学会出版センター
- Iwamoto, M., et al. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77(1981), 1629
- 村木秀昭，ほか：特開昭63-100919
- Held, W., König, A., Richter, T. and Puppe, L. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 900496, (1990), 8p.
- 岩本正和，八尋秀典，由宇喜裕，春藤聖二，水野哲孝：触媒，32(1990)，430
- Misono, M. and Kondo, K. : Chem. Lett., (1991), 1001
- Yogo, K., Tanaka, S., Ihara, M., Hishiki, T. and Kikuchi, K. : Chem. Lett., (1992), 1025
- Sato, S., Hirabayashi, H., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M. : Catal. Lett., 12(1992), 193
- Kintaichi, Y., Hamada, H., Tabata, M., Sasaki, M. and Ito, T. : Catal. Lett., 6(1990), 239
- Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito, T. and Tabata, M. : Appl. Catal., 70(1991), L15
- Zhang, G., Yamazaki, T., Kawakami, H. and Suzuki, T. : Appl. Catal. B, 1(1992), L15
- Hirabayashi, H., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M. : Chem. Lett., (1992), 2235
- Obuchi, A., Ohi, A., Nakamura, M., Ogata, A., Mizuno, K. and Obuchi, H. : Appl. Catal. B, 2(1993), 71
- Ansell, G. P., Diwell, A. F., Golunski, A. F., Hayes, J. W., Rajaram, R. R., Truex, T. J. and Walker, A. P. : Appl. Catal. B, 2(1993), 81
- Tanaka, T., Okuhara, T. and Misono, M. : Appl. Catal. B, 4(1994), L1
- Burch, R., Millington, P. J. and Walker, A. P. : Appl. Catal. B, 4(1994), 65
- 飯島朋子，田辺稔貴，水野二郎，横田幸治：第70回触媒討論会講演予稿集，(1992)，108
- 田辺稔貴，飯島朋子，小岩井明彦，水野二郎，横田幸治：日本化学会第65春季年会講演予稿集(I)，(1993)，418
- Howard, J. and Nicol, J. M. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85-6(1989), 1233
- 古川博志，宮崎勝市，寺岡靖剛，鹿川修一：第70回触媒討論会講演予稿集，(1992)，106
- 絞結三佳子，青柳祐介，田畑健，岡田治，安松建朗，中山敏郎，阪根英人：第70回触媒討論会講演予稿集，(1992)，179
- Engerhaldt, G. and Michel, D. : High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, (1987), 301, John Wiley & Sons
- Engerhaldt, G. and Michel, D. : High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, (1987), 261, John Wiley & Sons
- Michel, W. and Kevan, L. : J. Phys. Chem., 91-15(1987), 4174
- 鈴木邦夫，佐野庸治，清住嘉道，萩原弘之，新重光，高谷晴生：日本化学会誌，No.11 (1989)，1818
- Beran, S. : J. Phys. Chem., 92-3(1988)，766

著 者 紹 介



田辺稔貴 Toshitaka Tanabe
生年：1966年。
所属：触媒反応研究室。
分野：排気浄化触媒に関する研究。
学会等：日本化学会会員。



飯島朋子 Tomoko Iijima
生年：1968年。
所属：触媒反応研究室。
分野：排気浄化触媒に関する研究。



小岩井明彦 Akihiko Koiwai
生年：1959年。
所属：物性研究室。
分野：新規エラストマ探索。固体NMRによる材料の局所構造解析。
学会等：日本化学会，高分子学会会員。



横田幸治 Kōji Yokota

生年：1953年。

所属：触媒反応研究室。

分野：自動車排気浄化用触媒の研究・開発。

学会等：日本化学会，触媒学会，石油学会，自動車技術会会員。



水野二郎 Jiro Mizuno

生年：1941年。

所属：物性解析研究室。

分野：ラマン分光，電子スピン共鳴等による材料解析。

学会等：応用物理学会会員。