

# 銅イオン交換ゼオライトの触媒特性評価

愛媛ラボラトリー 柴原 一博・島本 一弘

触媒の物性は、活性、選択性や寿命といった触媒性能と触媒構造とをあわせて議論することが重要である。当社は、従来の分析技術に加え、複数の分析技術を組み合わせること、*in situ* 評価を取り入れることなどによって、得られた物性と触媒性能とを関連づけた分析設計、報告を提供できるよう検討を進めている。今回、市販ゼオライトを使用して、銅イオン交換率と一酸化窒素の還元反応率、および、Brønsted 酸点、Lewis 酸点の変化に着目した評価を実施したので、一例として紹介する。

## 1 はじめに

触媒は、反応の活性化エネルギーを小さくし反応速度を大きくするほかに、特定の物質だけを反応させたり、特定の物質だけを生成する選択性をもつ。このような触媒は、石油化学にはじまり、ファインケミカル製造における有機合成触媒として化学工業に欠くことができないものであり、排ガス浄化触媒や光触媒などの環境触媒としても多くの化学プロセスに活用され、様々な産業や我々の社会活動を支えている。近年では、エネルギー貯蔵・変換などの点からも、触媒に対する期待はますます大きなものとなっている。

効率的な触媒を開発し、かつ安定的に生産するために、触媒の機能発現や劣化の要因を明らかにすることが重要である。本誌 SCAS NEWS 2013-II<sup>1)</sup> では、触媒のキャラクタリゼーションとして、固体触媒の表面物性評価技術を紹介した。当社は総合化学分析会社として、各種表面分析、核磁気共鳴法、エックス線回折をはじめとした放射光分析などを用いて、粉体の物性評価を実施してきた。しかし、より良い触媒を開発するためには、各種分析法を用いて評価された物性を、触媒の活性や寿命といった触媒性能とあわせて議論することが重要であると考え。そこで、従来の当社技術に加え、物性と触媒性能との関係を明らかにする手法の検討を進めている。

古くから知られる触媒の一つにゼオライトがある。これはケイ酸塩鉱物の一種であり、その結晶構造中に空隙をもつことが大きな特徴である。ゼオライトは、空隙をもつことによる分子ふるい能や固体酸性質などを活用し、各種吸着材やイオン交換材、触媒などに利用されている。

今回、ゼオライト触媒の銅イオン交換率と一酸化窒素の還元反応率、および酸点の変化に着目した評価を実施したので紹介する。

## 2 ゼオライトの酸点

### 2.1 イオン交換と酸点の発現

一般的なゼオライトのイオン交換と酸点発現の模式図を図1に示す<sup>2)</sup>。ゼオライトは骨格中の AlO 環が負に帯電しているため、これを中和するために陽イオンを必要とする。この陽イオンがプロトンあるいは金属カチオンである場合、ゼオライトは固体酸性質をもつ。陽イオンをアンモニウムイオンにイオン交換したゼオライトは、加熱することでアンモニアが脱離し、アンモニウムイオンはプロトンに置換される。このようなプロトンは、ゼオライト骨格構造上の Al と Si に架橋した O に結合し、OH 基として存在する。この OH 基はプロトン供与能力があることから、Brønsted 酸性を示す。Brønsted 酸点は更に高い温度で加熱すると、酸性 OH が H<sub>2</sub>O となって脱離し、Lewis 酸点が発現する。陽イオンが多価カチオンの場合も固体酸性質が発現する。

### 2.2 酸点の評価方法

固体表面の酸性質を評価する上で必要な、酸量、酸強度および酸の種類のをすべてを一度に評価できる手法は無く、いくつかの測定法を組み合わせることで的確に評価することが必要である。

アンモニア昇温脱離法(Temperature Programmed Desorption,

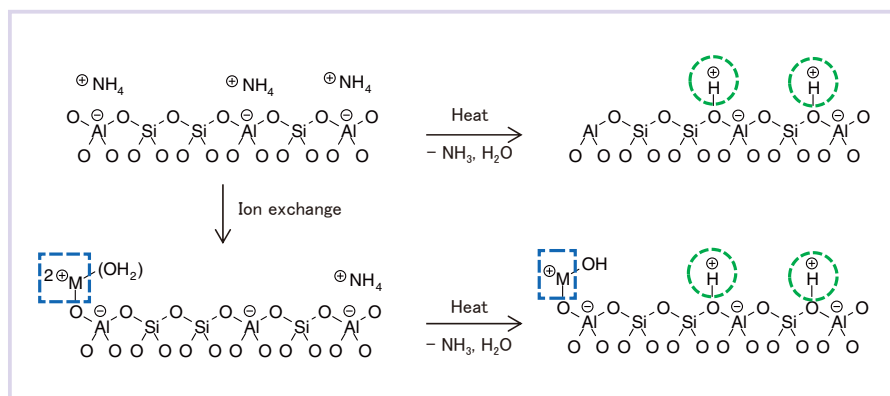


図1 ゼオライトのイオン交換と酸点発現のイメージ<sup>2)</sup> (○Brønsted酸点, □Lewis酸点)

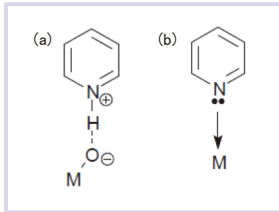


図2 固体表面へのピリジンの吸着形態<sup>3)</sup>  
(a) Brønsted酸点でのピリジニウムイオン生成、  
(b) Lewis酸点への吸着

表1 調製したゼオライト

No.	Type	Na wt%	Cu wt%	Cu/2Al (mol/mol)
s	Na-MOR	3.3	N.D.	—
0	NH <sub>4</sub> -MOR	N.D.	N.D.	—
1	Cu-MOR	N.D.	0.6	0.03
2	Cu-MOR	N.D.	1.2	0.06
3	Cu-MOR	N.D.	2.6	0.14
4	Cu-MOR	N.D.	3.5	0.18
5	Cu-MOR	N.D.	3.8	0.19

表2 調製ゼオライトの物性

No.	Type	S <sub>ABET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>p, micro</sub> cm <sup>3</sup> /g	Unit cell			
				a	b	c	V
s	Na-MOR	447	0.18	20.395	18.121	7.499	2771
0	NH <sub>4</sub> -MOR	410	0.16	20.361	18.146	7.485	2766
5	Cu-MOR	318	0.13	20.247	18.295	7.482	2772

TPD) 法は塩基性分子であるアンモニアを吸着プローブに用いて固体酸性質を評価する。これは、加熱脱気等の前処理を行って吸着水などを取り除いた固体酸試料にアンモニアを吸着し、不活性ガス流通下で昇温することによって吸着したアンモニアを脱離させる手法である。このとき、脱離するアンモニア量を試料温度に対してプロットすると TPD スペクトルを得ることができる。測定試料へのアンモニアの吸着が強い、すなわち相互作用が大きい場合、より高温でアンモニアは脱離する。つまり、この脱離温度は酸強度の指標となる。酸点に吸着したアンモニアが脱離するので、脱離量からは酸量を求めることができる。一方、アンモニアは Brønsted 酸、Lewis 酸のいずれにも同様に吸着するので、アンモニアが吸着していた酸点の種別に関する情報は得ることができない。

そこで、Brønsted 酸点と Lewis 酸点を区別するために、FT-IR による酸点のキャラクタリゼーションが適用される。FT-IR で吸着プローブにピリジンを用いると、比較的簡便に Brønsted 酸点と Lewis 酸点を区別して観測することができる。図 2 にピリジンの吸着形態を示す。Brønsted 酸点の場合は酸性 OH 基からのプロトン供与によって生成したピリジニウムイオンになり、Lewis 酸点では配位結合したピリジンとなる。吸着した酸点によってピリジン環が異なる赤外吸収波数を示すため、酸点を区別することができる<sup>3)</sup>。なお、酸点とは直接関連しないが、水素結合性のピリジン吸収が観測される場合もある。

### 3 実験

#### 3.1 銅イオン交換ゼオライトの調製

試験にはゼオライトの一種であるモルデナイト HS-642 (和光純薬) を用い、イオン交換は既報<sup>4)</sup>に従って実施した。なお、市販されている HS-642 はナトリウムでイオン置換されているため、Na-MOR と表記し、以下、「陽イオン-MOR」の形で表記する。まず、過剰量の塩化アンモニウムを溶解したイオン交換水に、予め乾燥したモルデナイト試薬を投じ、攪拌、ろ過、洗浄を繰り返した。得られた固体を乾燥しアンモニアモルデナイトとした (NH<sub>4</sub>-MOR)。次に NH<sub>4</sub>-MOR の一部を硝酸銅水溶液に投じ、攪拌、ろ過、洗浄を行うことでイオン交換を進め、銅モルデナイト (Cu-MOR) とした。Cu-MOR は銅量の異なるいくつかの水準を調製した。

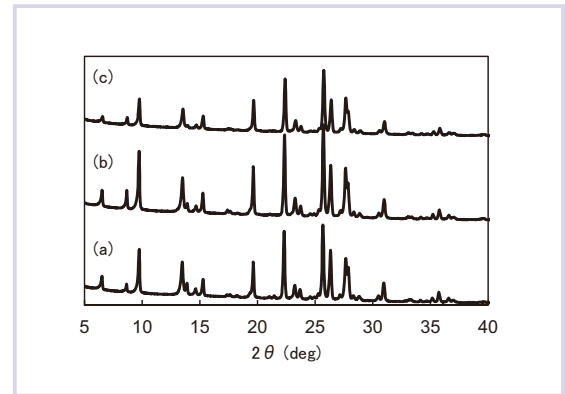


図3 XRDスペクトル  
(a)Na-MOR, (b)NH<sub>4</sub>-MOR, (c)Cu-MOR (Cu/2Al=0.19)

表3 一酸化窒素反応試験の条件

Item	Parameter
NO	500 ppm
CO	500 ppm
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	500 ppm
CO <sub>2</sub>	16 %
H <sub>2</sub>	2 %
SV (空間速度)	6,000 h <sup>-1</sup>

モルデナイトのイオン交換率の評価は蛍光エックス線分析装置を用い、ナトリウム、銅を定量した (表 1)。比表面積は窒素ガス吸着測定法で確認した (表 2)。NH<sub>4</sub>-MOR ではナトリウムが検出されておらず、イオン交換が進んだことを確認した。比表面積は Na-MOR が最も大きく、Cu-MOR は比表面積が低下していた。イオン交換によってマイクロ孔容積が低下する傾向にあった。結晶構造を粉末エックス線回折で評価した (図 3)。基本骨格に大きな変化は認められなかったが、孔方向である c 軸の変化のほか、a、b 軸方向にもイオン交換によると推定する伸長と収縮が認められた。格子定数を表 2 に示した。

#### 3.2 触媒反応試験

銅イオン交換したゼオライトは一酸化窒素を直接分解あるいは選択還元することが知られている<sup>5)</sup>。今回、触媒反応試験は以下の内容で実施した。調製したモルデナイトを石英管に充填し、管状炉に設置した。不活性ガス流通下、500 °C で加熱したのち、表 3 の条件でガスを流通し、一酸化窒素の還元反応試験を実施

した。一酸化窒素は化学発光検出器で検出した。一酸化窒素の転化率は式 1 で求めた。

$$[\text{NO 転化率}] = \left( 1 - \frac{[\text{反応後 NO 濃度}]}{[\text{導入 NO 濃度}]} \right) \times 100 \quad \text{式 1}$$

### 3.3 酸点評価

酸点はアンモニア TPD およびピリジン吸着赤外吸収分光法 (FT-IR) を用いて評価した。アンモニア TPD は、不活性ガス流通下、500 °C で加熱したのち、100 °C でアンモニアを流通、吸着させたのち、昇温測定した。ピリジン吸着 FT-IR は透過法を用い、同じく不活性ガス流通下、500 °C で加熱したのち、100 °C でピリジン蒸気を導入した。十分なパージを実施したのち、赤外吸収スペクトルを取得した。

## 4 結果と考察

### 4.1 一酸化窒素の還元

Cu-MOR の一酸化窒素転化率を図 4 に示す。NH<sub>4</sub>-MOR を加熱したことで生成した H-MOR (Cu/2Al=0) は 400 °C、600 °C 付近で一酸化窒素還元活性を示した。Cu-MOR は、まず 500 °C~600 °C で転化率の上昇が認められた。このとき、触媒活性が最大となる温度は低温側にシフトしており、Cu/2Al=0.14 程度からは 400 °C 前後の転化率も上昇した。H-MOR と比較して Cu-MOR では活性の発現温度が変化していることから、反応に寄与している活性点は別であり、イオン交換によって新たな活性点が発現していると推定した。

### 4.2 イオン交換ゼオライトの酸性質評価

Cu-MOR のピリジン吸着 FT-IR とアンモニア TPD を行った結果をそれぞれ図 5、図 6 に示す。IR スペクトルにおいて、1540 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収ピークは Brønsted 酸点に吸着したピリジニウムイオン、1450 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収ピークは Lewis 酸点に吸着したピリジンに帰属される<sup>3)</sup>。Cu/2Al が大きくなるにつれ、1540 cm<sup>-1</sup> 付近にみら

れた吸収が減衰し、1450 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収が強くなっている様子が確認できる。これは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が Cu<sup>2+</sup> にイオン交換されることで、加熱後に生成する Brønsted 酸点が減少し、Lewis 酸点が増加していることを示す。多価カチオンにイオン交換されることによって Brønsted 酸が増加する場合もあるが、これは骨格上の Al との相互作用によるとされる<sup>6)</sup>。今回用いたモルデナイトは Si/Al が大きいので、全体としては Brønsted 酸が減少しているものと推測する。

次に TPD スペクトル (図 6) に着目すると、Cu/2Al が大きくなるにつれ、150 °C 付近および 450 °C 付近のピークの減少と 280 °C 付近のピークの増大が確認された。酸点における吸着脱離平衡を考えると、酸点からのアンモニア昇温脱離ピークは低温側に裾を引いた、温度に対して左右非対称のピークになることが示されている<sup>7)</sup>。従って、150 °C 付近のピークは物理吸着アンモニアや水素結合していたアンモニアの脱離と考えられており、酸点に関する情報を示さない。280 °C 付近、450 °C 付近のピークが酸点に吸着し、脱離したアンモニア由来のシグナルと判断できる。TPD スペクトルのピーク分離を行えば、脱離アンモニア量、すなわち酸量を算出することが可能となる。そこで、酸量の変化を IR の吸収ピーク増減と照らし合わせると、280 °C 付近のアンモニア脱離は Lewis 酸点由来、450 °C 付近のアンモニア脱離は Brønsted 酸点由来の脱離ピークと推測することができる (図 7)。

さらに、図 6 において 450 °C 付近の TPD スペクトルピークは、Cu/2Al が大きくなるとピークトップがわずかに高温側にシフトしており、銅へのイオン交換によって複数種の酸点が発現している可能性も示唆された。

ここで、一酸化窒素の転化率を示した図 4 では、先述のように Cu/2Al が大きくなるほど一酸化窒素の転化率は上昇していたが、酸点の増減に着目すると Lewis 酸点の増加が特にこれに寄与していることが示唆される。

このように、両方法の分析結果を相補的に考察することによって、固体表面の酸性質を詳細に解析することが可能となるとともに、明らかになった酸性質の変化が一酸化窒素の活性に寄与していることが示された。

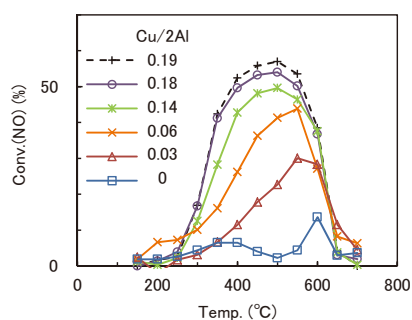


図4 NH<sub>4</sub>-MORおよびCu-MORの一酸化窒素転化率

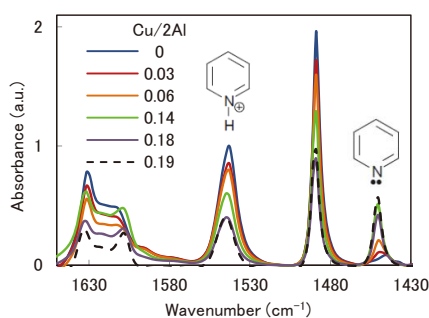


図5 Cu-MORのピリジン吸着FT-IRスペクトル

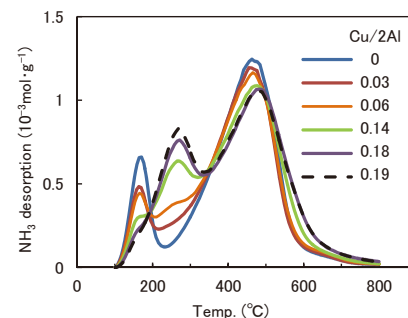


図6 Cu-MORのアンモニアTPDスペクトル

## 5 おわりに

ゼオライトは1948年にBarrierによって合成が報告<sup>8)</sup>されて以降、現在まで200種類近くの構造が報告されている<sup>9)</sup>。工業的に利用されているゼオライトは限られており、例えば触媒として利用されているゼオライトでもその仕組みすべてが明らかになっているわけではなく、特性を明らかにしようと構造解析が進められている。

今回紹介した事例で使用したアンモニアTPDやピリジン吸着FT-IRは、特別、新しい手法というわけではない。従来からある粉体、固体の評価手法の組み合わせと、個々の機器分析手法がまず

まず高感度化されることによって、触媒キャラクタリゼーションにおいて未知であった部分が徐々に明らかになってきている。加えて、*in situ / operando* 評価が可能になることによって、触媒の活性とキャラクタリゼーションとがより結び付けられて理解されるようになってきた。さらに、複数の分析方法を組み合わせたハイフネーション技術も単一の現象を複合的に解析する点で有用となっている。我々は今後も分析手法のバリエーションを増やすことと、それらを複合的に解析する技術を向上させることに取り組み、当社の分析が固体触媒の開発や品質管理における一助になれるよう、努力していく。

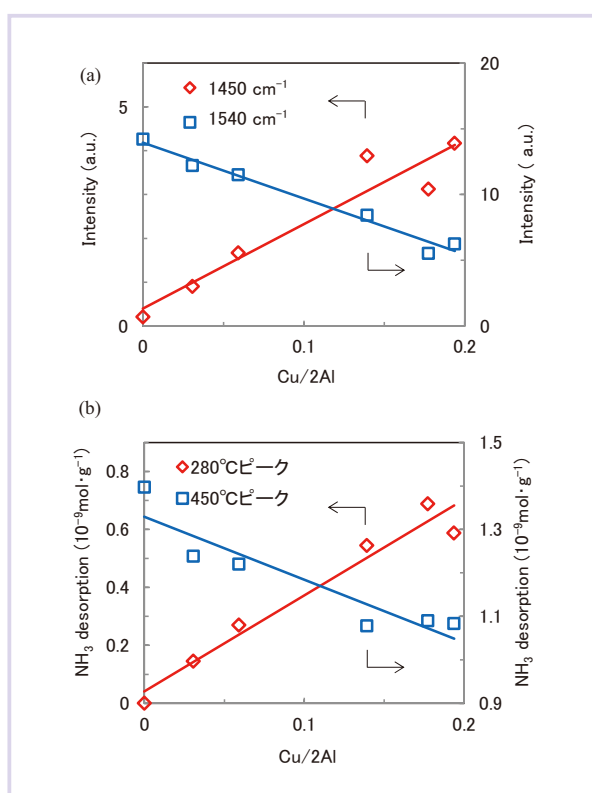


図7 Cu-MORの酸性質評価  
(a)ピリジン吸着FT-IR積分強度値の変化, (b)アンモニアTPD脱離量

## 文献

- 1) 山口拓哉, 柴原一博: SCAS NEWS, **2013-II (Vol.38)**, 11 (2013).
- 2) 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部 英: "新版 新しい触媒化学", p.41 (2013), (三共出版).
- 3) P. A. Weyrich, W. F. Hölderich: *Appl. Catal. A*, **158**, 145 (1997).
- 4) 片田直伸: "触媒調製ハンドブック", p.242 (2011), (エヌティーエス).
- 5) M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro: *Sekiyu Gakkaishi*, **34**, 375 (1991).
- 6) J. Ward: *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211 (1968).
- 7) 片田直伸, 丹羽 幹: *ゼオライト*, **21**, 45 (2004).
- 8) R. M. Barrer: *J. Chem. Soc.*, 2158 (1948).
- 9) 日本ゼオライト学会: <<https://jza-online.org/about/q2>>, (accessed 2017-10-20).



柴原 一博  
(しばはら かずひろ)  
愛媛ラボラトリー



島本 一弘  
(しまもと かずひろ)  
愛媛ラボラトリー

## 羽田先生にご講演頂きました



今号「未来へ繋ぐ」(P.3)をご執筆頂いた名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 羽田 政明教授を当社愛媛ラボラトリーにお招きし、「自動車排ガス浄化触媒のキャラクタリゼーションと*in situ*反応解析」というテーマで、排ガス触媒の基礎から最新の評価事例まで幅広い内容をご講演頂きました。触媒評価関連に携わる多くの社員が聴講し、ご講演後の質疑では、当社からの多数の質問に対して丁寧なご指導を頂きました。