

## 《 解 説 》

ゼオライトに担持された金属カチオンの触媒特性  
— HC-SCR を反応例とした眺望 —

小倉 賢, 菊地英一

早稲田大学理工学部応用化学科

ゼオライトに担持された金属は、炭化水素還元剤による窒素酸化物の選択還元反応 (HC-SCR) に対して著しく高い活性と選択性を示す。このユニークな触媒特性は、ゼオライト細孔内で配位不飽和なカチオン種として存在することに基因している。また、これら金属カチオン種とゼオライトの細孔構造との結びつきは、金属カチオンの特異な触媒特性の発現に関わるのみならず、いろいろな触媒機能 (例えば活性の安定性) を誘発することになる。要するに、ゼオライトは「配位子」あるいは「溶媒」として、金属をカチオンとして安定に存在させる重要な働きをする。本稿では、最近の著者らの結果と併せて、ゼオライトに担持された金属種の触媒に関わる特性を概説する。

## 1. はじめに

現代の触媒化学に課せられた重要な課題のひとつとして、グリーンケミストリーをはじめとする環境に関わる反応プロセスに適した触媒の開発および実用化をあげることができる。この環境触媒では特に、既存の化学工業プロセスでは考えられない高い「選択性」が必要とされ、いかに副反応をおさえ目的の反応物だけを選択的に活性化させ目的生成物のみを得るかが重要となってくる。また、通常触媒プロセスとは異なり反応条件が極めて過酷となるために、触媒活性の「安定性」が求められる。こういった要求から、実用触媒の開発にはまだ多くの課題が残されているものも少なくない。

ゼオライトはそのイオン交換特性により、様々な金属が担持され様々な触媒反応に用いられるようになった。多くの報告があるなかで、金属がカチオンとして存在し触媒作用を発現している例は少なく、重質油分解活性の高いプロトン型 Y ゼオライトに水熱安定性を付与するべく第 2 成分として担持された希土類元素 (1960 年代)、芳香族化に活性を示す

ZSM-5 担持ガリウム、亜鉛 (1970 年代) くらいである。しかも後者の場合、酸化ガリウムとゼオライト酸点とのシナジーによって活性が発現するといった報告<sup>2)</sup>もあり、カチオン種が活性サイトであることが明確にはされていない。しかし近年、ゼオライトに担持された金属種の特異な触媒特性に俄に注目が集まるようになったのは、90 年代初頭の鉄ゼオライトによる  $N_2O$  を用いたベンゼンからフェノールへの直接酸化<sup>3)</sup>、そして同時期に最初の報告があった銅ゼオライトによる炭化水素還元剤を用いた窒素酸化物 ( $NO_x$ ) の選択還元、いわゆる HC-SCR (Selective Catalytic Reduction by Hydrocarbons) である<sup>4,5)</sup>。この両反応は“夢の触媒反応”とされている超高難度反応の部類に属するものである。特に後者の反応は、エンジン等の燃焼機器からの排気ガスに含まれる  $NO_x$  の低減除去触媒であり、最初の報告以来非常に多くの研究報告がなされてきている。図 1 はこれまで報告された触媒を、貴金属触媒、ゼオライト触媒 (さらに細分し、活性な担持金属を示してある)、酸化物触媒で、最高活性とそれを示す反応温度で仕切ったものである。なかでもゼオライト担持金属触媒では、非常に高い「選択性」が広範な温度域で高い活性を示す特異的な触媒特性につながっている。他方、銅ゼオライトの報告がなされて

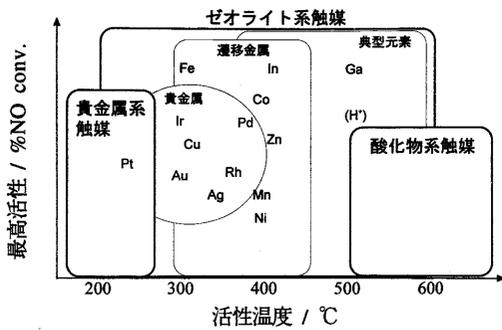


図1 HC-SCRに活性な触媒の活性温度域。ゼオライト系触媒のみ活性な担持金属種をプロット

はや十年になるが、特にゼオライト系触媒には解決すべき技術的課題がまだ多く、実用化が困難な状況となっている。

ゼオライト触媒が関わるこれまでのHC-SCR研究例などは優れた総説があるため詳細を割愛し、本稿では、HC-SCRをターゲットとしてではなくあくまでも指標として、ゼオライトの細孔構造に取り込まれた金属カチオン種の優れた触媒特性（特に「選択性」）およびその「安定」化までを、これまでの研究例を我々が得た成果を中心に概説したい。これらの成果は、高選択性ならびに高活性なゼオライト触媒の環境触媒における活性点設計に関して示唆に富むものと期待している。

## 2. ゼオライト上のガリウムとインジウムのイオン交換された形と選択的触媒作用

HC-SCRが最初に報告されたCu-ZSM-5触媒では、エチレンやプロピレンなどのオレフィン、あるいはプロパンより高級なパラフィンが選択的還元剤として作用する。Cu-ZSM-5触媒の活性サイトに関してはいまだ議論中であるが、ゼオライト構造内のイオン交換サイトに交換された金属カチオン種<sup>7)</sup>が活性を示すというのが共通見解となっている。

この反応系の特徴は、NOを直接的に分解しようとした場合には反応を阻害する酸素が、むしろ反応を促進することである。しかし還元剤の酸素酸化が同時並行で進行するため、NO<sub>x</sub>還元反応に対するHCの高い「選択性」が必要不可欠となる。

本反応には酸素が必要不可欠であり、その役割は以下の二つに大別される。

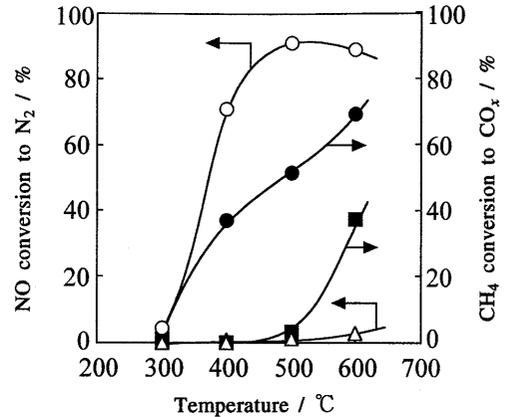


図2 Ga/H-ZSM-5触媒上でのメタンによるHC-SCR。

○: NO-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>反応におけるNO転化率, ●: NO-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>反応におけるCH<sub>4</sub>転化率, △: NO-CH<sub>4</sub>反応におけるNO転化率, ■: CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>反応におけるCH<sub>4</sub>転化率

機構1: 炭化水素の活性化 (含酸素中間体の生成)  
機構2: 一酸化窒素の活性化 (酸化によるNO<sub>2</sub>の生成)

ZSM-5にガリウムをイオン交換担持したGa/H-ZSM-5ではメタンを還元剤として用いることができ、上記機構2で反応が進行する。すなわち、酸素の非存在下ではNOは還元剤と反応せず、酸素とメタンとの燃焼反応が起こらない温度領域で酸素とNOとの共存によりメタンが反応することから、NOの酸化により生成したNO<sub>2</sub>が反応のイニシエータとなる(図2)。還元剤であるメタンの燃焼反応が進行しないという特性から、非常に高選択的に反応が進行する。一方Cu-ZSM-5のように炭化水素の酸素酸化活性が高い触媒では機構1が優先して起こり、炭化水素の酸素酸化活性が低い触媒では機構2のようにNO<sub>2</sub>により炭化水素が活性化されるようである。その後インジウムをイオン交換担持したIn/H-ZSM-5もGa/H-ZSM-5と同様に高活性・高選択性触媒となることを明らかにした<sup>9)</sup>。In/H-ZSM-5の場合、Ga/H-ZSM-5と比べて活性温度域を100℃も低温化ができる。本反応は、ゼオライト酸点上で酸化され生成したNO<sub>2</sub>がガリウム、インジウム上でメタンにより還元され窒素を生成するものである。ゼオライトに担持された金属は一般的にNO<sub>2</sub>-HC反応に活性である。

固相イオン交換を利用し、活性なインジウム種を

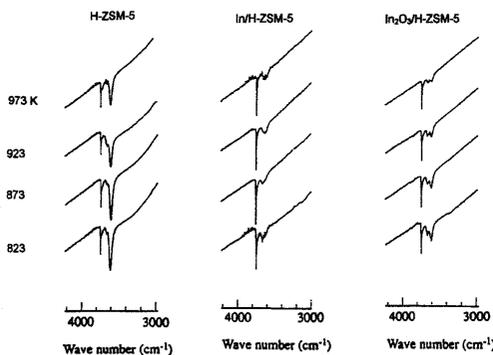
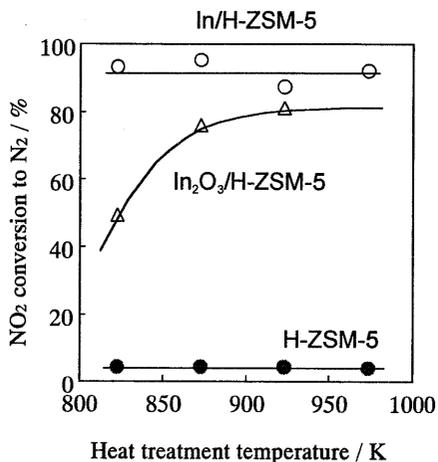


図3 液相中,あるいは固相におけるイオン交換により調整したInゼオライトのメタンによるNO<sub>2</sub>還元活性および酸性OH基強度の熱処理温度依存性 (Kikuchi, et al., J. Catal., 161, 465 (1996)<sup>9)</sup>)

検討した例を紹介する。図3には水溶液中でインジウムをイオン交換担持したIn/H-ZSM-5, 酸化インジウムをプロトン型ZSM-5と物理混合したIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5, そしてH-ZSM-5のNO<sub>2</sub>還元活性を示す<sup>9)</sup>。In/H-ZSM-5は高い活性と高い選択性を示した。一方In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5は前処理温度の増加とともに活性が増大し, In/H-ZSM-5に匹敵する活性を示すようになる。この間選択性は変化せずIn/H-ZSM-5と同等の高い値を示したので, 選択的な活性サイト数のみが増大しているものと考えられる。またH-ZSM-5は本反応にあまり活性がなかった。赤外吸収により酸性OH基に着目すると, In/H-ZSM-5では酸性OH基が少なく, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5では前処理温度増加とともにOH基強度が減少することがわかる。こ

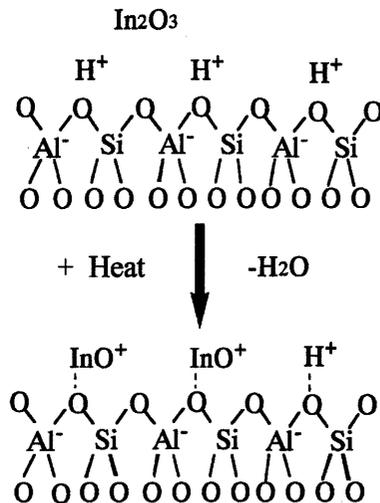


図4 固相イオン交換によるインジウム活性種, InO<sup>+</sup>の形成 (Kikuchi, et al., J. Catal., 161, 465 (1996)<sup>9)</sup>)

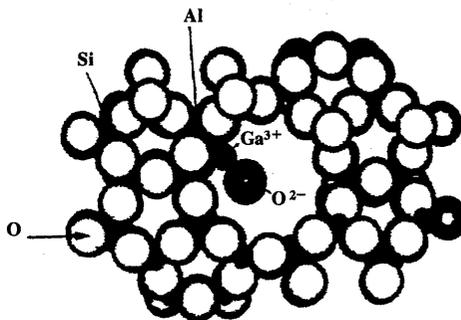


図5 ゼオライトにイオン交換された配位不飽和なガリウム種, GaO<sup>+</sup>の分子動力学計算に基づく状態図 (Miyamoto, et al., Catal. Today, 22, 87 (1994)<sup>11)</sup>)

のことから, 図4に示すような固相イオン交換反応が進行し, 生成したインジウムカチオン種, InO<sup>+</sup>が本反応の選択的な活性サイトであることが結論できる。Ga/H-ZSM-5でも同様な固相イオン交換を検討し, ゼオライトにイオン交換されたガリウム種, GaO<sup>+</sup>の生成を確認したが, 量的にはInO<sup>+</sup>ほど多くはなかった。Li, Armorによっても, Ga/H-ZSM-5ではガリウムはGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として主に存在しイオン交換されたGa<sup>3+</sup>種は極めて少量であるとされている<sup>10)</sup>。

Miyamotoらによるコンピュータシミュレーションでは, Ga/H-ZSM-5の特異的な高選択性はGaO<sup>+</sup>の配位不飽和性 (Lewis酸性) に起因することが提案されている (図5)<sup>11)</sup>。田畑らも, その配位不飽和

性によりNO<sub>x</sub>や炭化水素種を効率的に配位することができるかと推察した<sup>12)</sup>。しかし、水分子 (Lewis 塩基性) が配位不飽和サイトであるGaO<sup>+</sup>サイトに吸着するとNO<sub>x</sub>や炭化水素種の吸着を阻害するため、反応系に共存する水は触媒反応を被毒する物質となる。一方In/H-ZSM-5は、ゼオライトにイオン交換されたインジウム種、すなわちInO<sup>+</sup>への水の親和力がGaO<sup>+</sup>より小さいため耐水蒸気性を有することがわかった<sup>13)</sup>。以上のように、ゼオライトにイオン交換された金属種によって活性温度域、活性サイト発現機構、親疎水性が異なることがわかる。

固相イオン交換によるガリウム、インジウムのゼオライトへの担持に関する報告例は比較的多い<sup>14-17)</sup>。それ以外にもアルカリ、アルカリ土類やクロム、マンガン、鉄、コバルト、銅といった遷移金属の塩化物などを用いたゼオライトへの固相イオン交換の検討が、Kargeのグループ<sup>18)</sup>やKucherovら<sup>19)</sup>により精力的に行われている。

上記固相イオン交換反応は、当然Na型のゼオライトでは進行しない。また筆者らは、酸強度の異なるプロトン型ゼオライトを用いてIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との固相イオン交換を検討したところ、交換のしやすさ (モルデナイト>ZSM-5>Y) は酸強度の序列と同じとなることを明らかにした<sup>20)</sup>。これらの結果は、ゼオライトの酸性質が活性サイトである金属カチオンの固定化の役割を担っていることを示唆するものである。

### 3. ゼオライト上のパラジウムのイオン交換された形と選択的触媒作用

パラジウムをイオン交換担持したPd/H-ZSM-5触媒上でのメタンによるHC-SCRは、現在まで多くの研究がなされたものの一つである。それは、Pd/H-ZSM-5が共存する水蒸気による反応阻害性の程度が小さく比較的低温域 (400℃) から活性が発現するためであろう<sup>21)</sup>。パラジウム担持ゼオライトの場合、ゼオライト酸点が反応に関与しており<sup>22)</sup>、酸点が

① NO酸化点として機能する<sup>23,24)</sup>

あるいは

② 活性なパラジウムの状態を維持する<sup>25-27)</sup>

と考察されている。特に後者の役割に関して、ゼオライト上に高分散に担持されたパラジウムが本反応に活性であり、酸性質がパラジウムの再分散に有効であることがIR、TPR、EXAFSなどにより観察さ

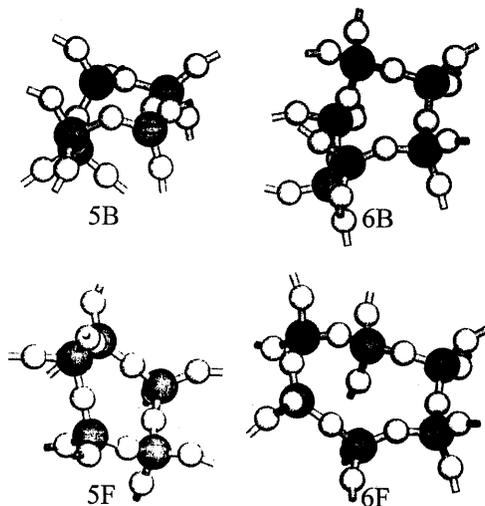


図6 モンテカルロシミュレーションにより限定されたZSM-5中のイオン交換サイト。5B：屈曲5員環サイト、5F：平面5員環サイト、6B：屈曲6員環サイト、6F：平面6員環サイト (Rice, *et al.*, *J. Catal.*, **194**, 278 (2000)<sup>29)</sup>)

れている。特にIRでの検討ではPd<sup>2+</sup>と酸点との相互作用が量論的に論じられ、最隣接アルミニウムペアサイトによって固定化されたパラジウム種、ZH(PdO)HZ (Zはゼオライトイオン交換サイト) が活性を示すとBellのグループにより報告された<sup>27)</sup>。彼らはのちにシミュレーションにより最隣接アルミニウムの存在に関して理論的に言及している<sup>28)</sup>。さらには、ゼオライトの安定なイオン交換サイトを4種類とし、そのサイトへの金属の分布なども理論的に求めている<sup>29)</sup>。例えばパラジウムなどは5T flatにもっとも存在しやすいことになっている (図6)。また活性安定性とシミュレーションの結果を考慮し、ゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比によってパラジウム種の安定化された形が変化し、結果としてパラジウム担持ゼオライトの安定化には多くの酸点を必要とすることがOhtsuka, Tabataにより示されている<sup>30)</sup>。

筆者らは、イオン交換されたパラジウム種を定量的に議論すべく、Pd/H-ZSM-5をNaカチオンでバックイオン交換することを試み<sup>31)</sup>、NaCl titration法と名付けた。すなわち、パラジウム種がカチオンであれば、Na<sup>+</sup>でイオン交換されうだろうというコンセプトである。図7はNaCl titration法により定量したPd<sup>2+</sup>とNO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>反応に対する活性をパラジウ

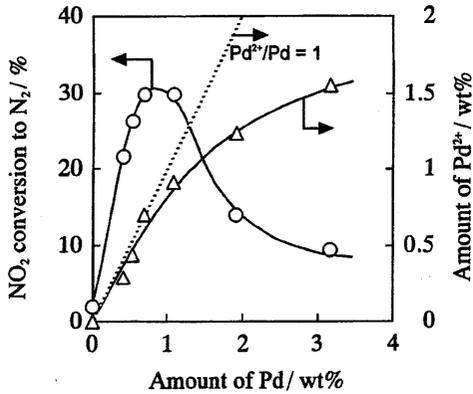


図7 Pd/H-ZSM-5上のPd<sup>2+</sup>量 (图中破線はPd<sup>2+</sup>/total Pdモル比=1)とメタンによるNO<sub>2</sub>還元活性 (Ogura, *et al.*, *Appl. Catal.*, **B23**, 247 (1999)<sup>31)</sup>)

ム担持量との関係から比較したものである。驚くべきことに、パラジウムはSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比約40のZSM-5に対して、イオン交換率にして10%程しかPd<sup>2+</sup>として担持されないことがわかった。それ以上担持しようと試みるとイオン交換されず、酸化パラジウム(PdO)として担持されるようである。一方、パラジウムがすべてPd<sup>2+</sup>種として存在している領域、すなわち担持量が1 wt%以下では、Pd<sup>2+</sup>量の増大とともに触媒活性が増大していること、PdOが共存すると転化率が著しく低下することがわかる。これらは、Na<sup>+</sup>でイオン交換可能なパラジウム種、すなわちPd<sup>2+</sup>カチオン種が本反応の選択的な活性サイトであり、メタン燃焼に活性なPdOの共存は選択性を著しく低下させ転化率を減少させる要因となることを如実に示している。

4. ゼオライトの細孔構造を反応場として利用するケース

In/H-ZSM-5上でのメタンによるHC-SCRでは、ゼオライト酸点上でNOが酸化され、生成したNO<sub>2</sub>とメタンがゼオライトにイオン交換されたInO<sup>+</sup>上で反応する。筆者らが水蒸気による反応阻害メカニズムを検討したところ、ゼオライト酸点は水蒸気により被毒されるが、InO<sup>+</sup>上でのNO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の反応に対する水の阻害作用は小さいことがわかった<sup>13)</sup>。そこで、触媒の高機能化を目的として、「機能の複合化」に関して検討した。水蒸気存在下においてNO酸化反応を促進する貴金属を添加したところ、特に

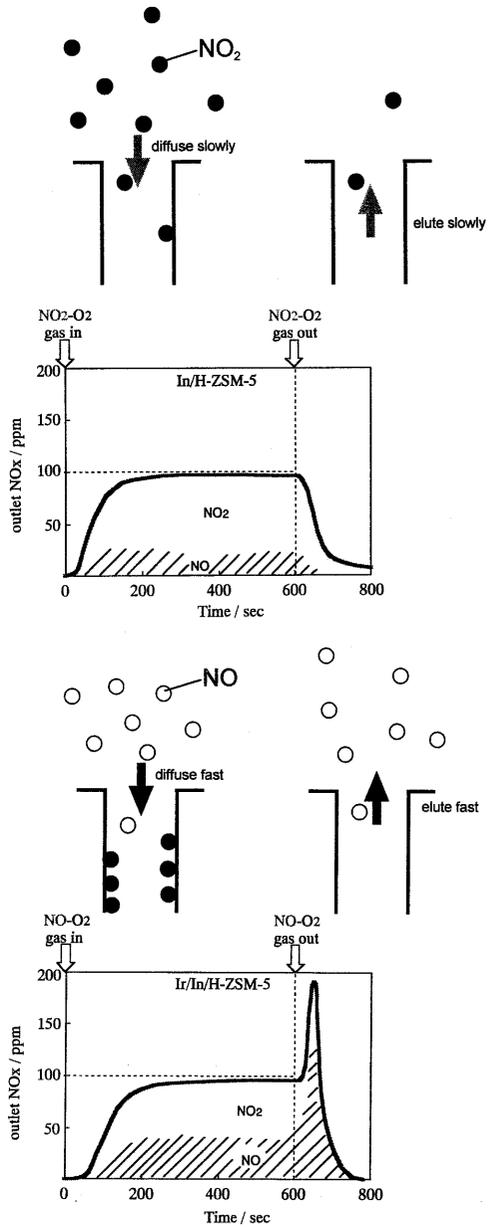


図8 酸素共存下、In/H-ZSM-5のNO<sub>2</sub>およびIr/In/H-ZSM-5のNOの破過曲線とNO/NO<sub>2</sub>の割合 (Ogura and Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1017 (1996)<sup>34)</sup>)

Irを添加したIn/H-ZSM-5がメタンによるHC-SCRに対して高活性を示した<sup>13,32)</sup>。

Ir/In/H-ZSM-5では、反応がNO<sub>2</sub>を経由して進行するにもかかわらず、NOの方がNO<sub>2</sub>より反応性が大であった。図8に示すNO<sub>x</sub>吸・脱着実験により、In/H-ZSM-5においてはNO<sub>2</sub>がゼオライト細孔内を

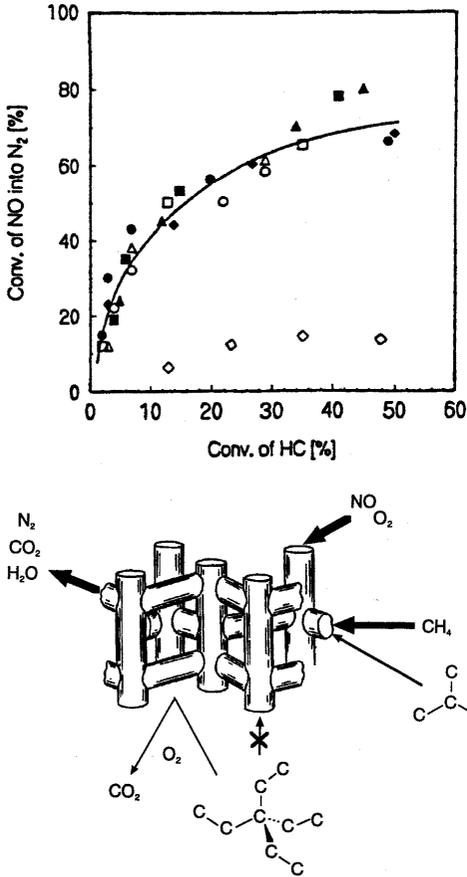


図9 Co-ZSM-5上でのHC-SCRに対する炭化水素種の効果。(Witzel, et al., *J. Catal.*, **149**, 229 (1994)<sup>39)</sup>) ■: CH<sub>4</sub>, □: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ▲: i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, △: n-pentane, ◆: neopentane, ○: 3,3-dimethylpentane, ●: 2,2,4-trimethylpentane, ◇: neononane (3,3-diethylpentane)

拡散しInO<sup>+</sup>上に吸着、NO<sub>2</sub>として脱離すること、一方Ir/In/H-ZSM-5においては、NOの方がNO<sub>2</sub>より速く細孔内を拡散し、細孔内Irで酸化されNO<sub>2</sub>としてInO<sup>+</sup>上に吸着し、細孔外へは主にNOとなって拡散することがわかった。この現象は、低濃度NO<sub>x</sub>のゼオライトの細孔内での拡散性に関連していることを示しており、ゼオライトの細孔構造の本反応におけるひとつの役割を提案するものとなった<sup>33-35)</sup>。すなわち、異なる機能をもつ二種類の活性サイトをゼオライトの限定された空間内に集積し共存させることによる intrapore catalysis により、優れた触媒作用が可能となることが示された。

ゼオライトの構造は反応分子の吸着・拡散に影響

を及ぼすことによりゼオライト細孔内で起こるHC-SCR反応の活性、選択性に影響をあたえているようである。粒子径の違うZSM-5<sup>36,37)</sup>、モルデナイト<sup>38)</sup>を用い、反応物への拡散の影響を調べたところ、粒子径の比較的大きなゼオライトには拡散の影響がみられることが報告されている。また、嵩の異なる炭化水素を還元剤に用いてゼオライトの分子篩効果を検討した例は興味深い<sup>39)</sup>。嵩高い分子であるネオノナンはCo-ZSM-5の細孔内へ進入できないためゼオライト外表面で酸素酸化により消費され、他の低級炭化水素種還元剤と比較して著しく選択性が低くなっている(図9)。これら低級炭化水素分子はゼオライト細孔内へ十分拡散可能であり、それらの還元反応に対する選択性が一致するところからも、選択的な還元反応はゼオライト細孔内に位置するCo<sup>2+</sup>上で進行することが示されている。また、Coベータの長期活性安定性および耐硫黄化合物被毒性は、細孔構造が反応分子の拡散に影響を及ぼしていることから説明されている<sup>40)</sup>。担体であるベータはZSM-5 (5.3×5.6 Å)、モルデナイト (6.5×7.0 Å) と比較して大きな細孔径 (6.4×7.6 Å) を有するため、Co-ZSM-5、Coモルデナイトでは二酸化硫黄により被毒を受けたコバルトが細孔内への反応物の拡散を阻害することで経時的な転化率の低下が著しいが、Coベータにおいてはその拡散阻害性が小なため高い転化率を維持することが可能となる。

## 5. ゼオライト構造を金属カチオンの安定場として利用するケース

鉄ゼオライト触媒は、ベンゼンからの直接フェノール合成に活性を示すことでも注目されている。本触媒上でのHC-SCRでは、H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>共存による活性低下がまったくみられず、約1000時間にわたる経時的な触媒活性の変化を調べても高い転化率が維持される<sup>41)</sup>。これはゼオライト上にもみ存在し得るFe<sup>2+</sup>種、[Fe(OH)]<sup>+</sup>が本反応の活性サイトであるためとされている。このイオン交換された鉄カチオン種が過剰に存在することが活性安定性には必要不可欠とされ、over-exchanged Fe/ZSM-5と名づけられている。[Fe(OH)]<sup>+</sup>を多く担持するには、シュウ酸鉄を用いpHコントロール下厳密に嫌気雰囲気を持する装置を用いて鉄の酸化を防ぐ必要があることが後に報告されている<sup>42)</sup>。また詳細は分からないが、

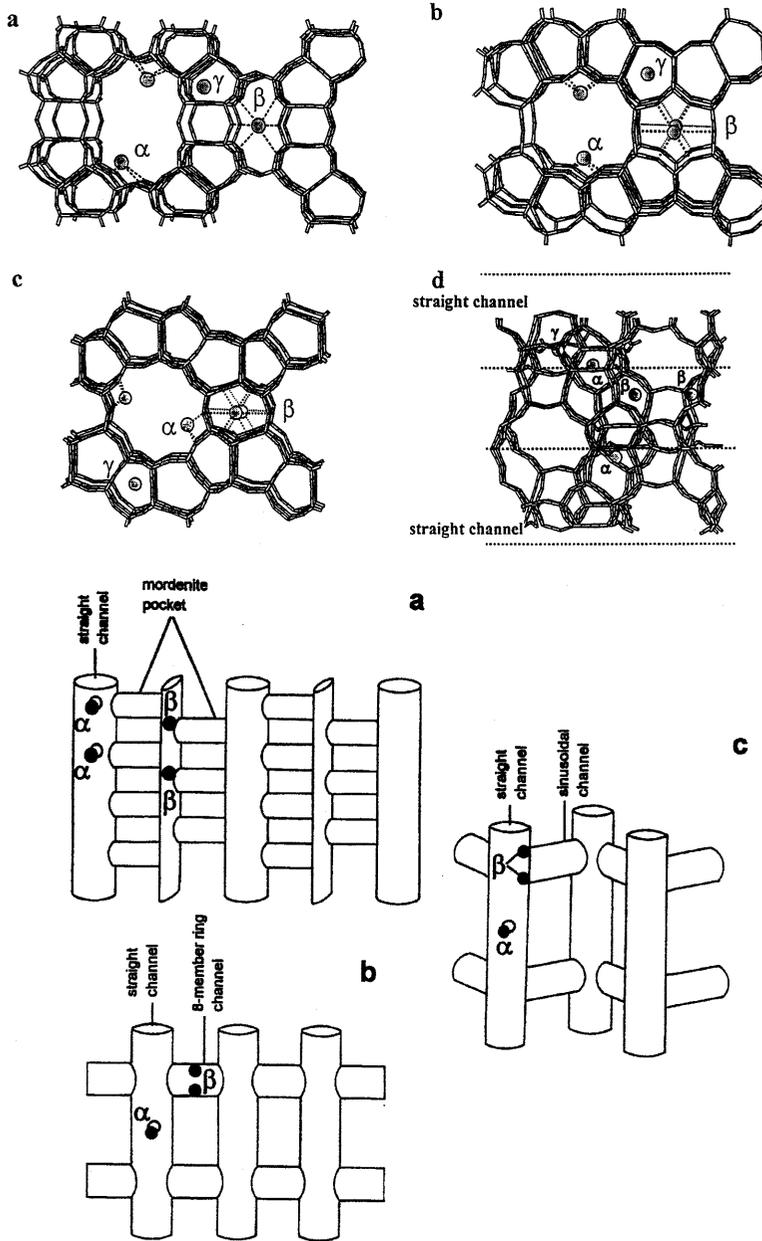


図10 モルデナイト(a), フェリエライト(b), ZSM-5(c, d)中のCo<sup>2+</sup>イオン交換サイト (Kaucky, et al., J. Catal., 194, 318 (2000)<sup>50)</sup>

使用したZSM-5も特別な合成法により得られたものであるために、長期安定性を示す結果をもたらす要因とされた<sup>43)</sup>。この後鉄ゼオライトに関しては、Sachtlerのグループが精力的に研究を続け、酸素架橋型ペアサイト、[HO-Fe-O-Fe-OH]<sup>2+</sup>がゼオライト中に存在していることを提唱した<sup>44,45)</sup>。ここでは sublimation (昇華) による鉄の導入方法を提案し、

ゼオライトに依らず確実にペアサイトを担持できることが確認されている。また、sublimation法ではFe<sup>3+</sup>としても存在しうることがESRにより明らかとされている<sup>46,47)</sup>。

ゼオライトのマイクロ細孔構造内に特有なイオン交換サイトが存在し、それが活性に影響を及ぼすことも明らかにされつつある。Wichterlovaのグループ

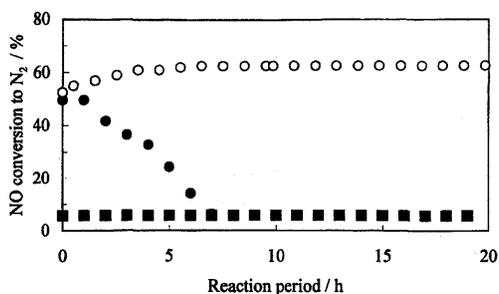


図11 Pd/H-ZSM-5触媒のメタンによるHC-SCRにおける長期活性安定性に対するCoの添加効果 (Ogura, *et al.*, *Appl. Catal.*, B27, L213 (2000)<sup>59)</sup>) ○: Co(3 wt%)/Pd(0.4 wt%)/H-ZSM-5; ●: Pd(0.4 wt%)/H-ZSM-5; □: Co(3 wt%)/H-ZSM-5

は、コバルトイオン交換ゼオライト (ZSM-5, モルデナイト, フェリエライト) を用いてコバルトの存在するサイト, 存在しやすいサイトの序列などを, UV を駆使し総括的に議論している。Co<sup>2+</sup>はゼオライト中の $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ に位置し (図10), ZSM-5の場合は $\beta$ が細孔インターセクションの最も開けたロケーションをもつ<sup>48)</sup>。しかしCo<sup>2+</sup>の安定化サイトはゼオライトにより, あるいはプロトン型かナトリウム型かでも大きく異なる。モルデナイト, フェリエライトでは $\alpha$ が, ZSM-5では $\beta$ がもっとも主たるサイトでありかつ活性の高いサイトとなっている<sup>49,50)</sup>。また共存する2価カチオンの影響によりCo<sup>2+</sup>の安定化サイトが変化することも見いだされている<sup>51,52)</sup>。

メタンによるHC-SCRにおいては, パラジウム担持ゼオライトが水蒸気反応阻害性が低いことがわかった。しかし, パラジウム担持ゼオライトの最大の課題は水熱安定性が低いことであり, 長期耐久性に乏しい<sup>53-55)</sup>。Pd<sup>2+</sup>カチオンが水熱条件下で不安定なため, 易動性のPd(OH)<sub>2</sub>がゼオライトの外表面に移行し, PdOとして凝縮する<sup>53)</sup>。Pd/モルデナイトの場合, 初期状態としてサイドポケット中に存在するPd<sup>2+</sup>種が反応中にメインチャンネルに移行し活性が経時的に増加してゆくことが, モビリティの高いパラジウム活性種の存在により説明されている<sup>56)</sup>。反応中のパラジウム種の易動性に関しては, NOを吸着したPdO活性種であるとするモデルもある<sup>27)</sup>。一方Pd/Yゼオライトは, 活性なPd-NO錯体がPd<sup>2+</sup>の存在するソーダライトケージ内では形成されない大き

表1 それぞれのtitration法によるPd<sup>2+</sup>の定量 (値はPd<sup>2+</sup>/total Pdモル比)

触媒	NaCl titration		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> titration	
	反応前	耐久試験後	反応前	耐久試験後
Pd(0.4 wt%)/HZSM-5	0.98	0.24	0.88	0.68
Pd/Co(1 wt%)/HZSM-5	0.85	0.52	0.85	0.76
Pd/Co(2 wt%)/HZSM-5	0.11	0.54	0.91	0.52
Pd/Co(3 wt%)/HZSM-5	0.04	0.01	0.99	1

さのため活性を示さない<sup>57)</sup>。このように, 易動性を有するPd<sup>2+</sup>活性種は環境の影響を強く受けるようであり, Pd/モルデナイトがPd/ZSM-5よりも長期耐久性の点で優れていることもその影響が反映されているものと考えられる<sup>55,58)</sup>。

筆者らは, PdゼオライトにCoを共存させることにより, Pd<sup>2+</sup>活性種に対して長期活性安定性を付与することが可能であることを見いだした (図11)<sup>59)</sup>。Pd/H-ZSM-5では前述の通りPd<sup>2+</sup>がNa<sup>+</sup>により容易にイオン交換される。一方Co/Pd/H-ZSM-5では, パラジウム種がNa<sup>+</sup>によってはイオン交換不可能となる。しかしNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンでは交換されるため, Pd<sup>2+</sup>として担持されていることがわかった (表1)<sup>58)</sup>。Pd/H-ZSM-5では反応中にPd<sup>2+</sup>種の量が減少する一方で, Co<sup>2+</sup>が共存することによりPd<sup>2+</sup>量が不変となった。これらの結果を解釈するのに, ZSM-5への1価カチオンの100%イオン交換反応に対する熱力学的親和性の序列<sup>60)</sup>が以下のようにになっていることを利用した。



すなわち, Na<sup>+</sup>でイオン交換可能であったゼオライト上の活性Pd<sup>2+</sup>種が, Co<sup>2+</sup>が存在することによりゼオライトへの親和性が増大し, イオン交換性の強いNH<sub>4</sub><sup>+</sup>でなければイオン交換されなくなる。このことは, Co<sup>2+</sup>カチオンの存在によりPd<sup>2+</sup>種がゼオライトと強く相互作用しモビリティが減少するために, ゼオライト細孔内で比較的安定化されることを示している。このように, ゼオライトを介したカチオン間の相互作用のため, Co<sup>2+</sup>/ゼオライトに担持されることにより, Pd<sup>2+</sup>カチオン種の安定性がコントロールされる。このイオン交換性は酸性質にも依存していることが示された<sup>58)</sup>。すなわち, プロトン

型のZSM-5の代わりにモルデナイトを担体としたところPd<sup>2+</sup>のイオン交換性が変化し、ゼオライトとの親和力が大となった。このことと、ZSM-5に比べてモルデナイトに担持されたPd<sup>2+</sup>種の活性安定性が高いこととは無関係ではないと思われる。

## 6. カチオンがゼオライトの結晶構造を安定化させるケース

ゼオライト系触媒のもう一つの課題はゼオライト構造の安定性である。ゼオライト結晶構造の安定性は構造欠陥サイトの量に相関しており、ゼオライトの合成法に依存する場合が多いと思われるが、カチオン交換によっても安定化が達成されるようである。Coカチオンにはゼオライト骨格自身を安定化させる役割もあることが報告されている<sup>61)</sup>。また、先述したover-exchanged Fe/ZSM-5の活性安定性は、Feカチオンによるイオン交換によりBrønsted酸点が残存しないことで、耐水蒸気性が増大しゼオライト構造の崩壊が起こり難くなることで説明されている<sup>44)</sup>。またごく最近の例では、Co<sup>2+</sup>やNi<sup>2+</sup>のイオン交換がA, X, Yゼオライトの結晶構造を安定化する効果があることが認められている<sup>62)</sup>。

## 7. おわりに

ゼオライトのHC-SCR触媒における役割は、細孔構造や酸性質に直接的に基因するよりも、担持された金属カチオンを反応に活性な配位不飽和な状態に保つことを可能にするイオン交換能(配位子あるいは溶媒としての働き)であると考えられる。すなわち、メタンによるHC-SCRに対して活性なガリウム、インジウムイオン交換ゼオライトは配位不飽和なGaO<sup>+</sup>、InO<sup>+</sup>が選択的活性サイトとして機能する、Co<sup>2+</sup>は安定化されるイオン交換サイトによりその活性が変化する、ゼオライト中で安定化されるFe<sup>2+</sup>は過剰に存在することで逆にゼオライトの結晶構造を安定化させる、水蒸気共存下でユニークなHC-SCR活性を示すPd<sup>2+</sup>はCo<sup>2+</sup>/ゼオライト上で安定に存在しうる、などである。

McBain<sup>63)</sup>、Barrer<sup>64)</sup>、Sherry<sup>65)</sup>の時代まで遡ると、ゼオライトへのイオン交換選択性等の研究は数多く存在している。しかし、その多くはアルカリやアルカリ土類カチオンの交換特性の検討に限られる。本稿に示すような遷移金属、典型元素カチオンの交換

特性、あるいは交換特性自身を変化させる効果は、ゼオライトへのイオン交換特性およびイオン交換された金属種の物性に関する更なる検討を呼び起こすことになるかと期待している。また、先に行われたNATO Workshop(副題: Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices: From science to application)でも取り上げられた程、ゼオライト担持金属のカチオン性がゼオライト触媒にとっては重要なファクターとなることが再認識されているようである。ゼオライトをベースとして高活性・高選択性を示す触媒を設計するには、活性サイトの数を増大させるとともに、非選択的な反応のサイトの減少あるいは消滅を抑制させなくてはならない。活性サイトとなるカチオンを選択的に増大させることが重要なキーとなるであろう。さらにはゼオライトは水熱安定性が低く、先に示したように、環境触媒のような極限反応条件下における使用に耐えにくいと考えられている。ゼオライト中のイオン交換による構造特性改質や交換カチオン種の安定性向上に関する知見を集積することもまた必要不可欠となろう。ここに概説したような各研究で蓄積された知見は、環境科学の発展に寄与するだけでなく、触媒科学に関する極めて重要ななにかを提示するものとなると強く信じている。

## 謝 辞

本稿に示した筆者らの成果の大部分は、研究遂行上多くの学生の協力を得て、彼らとともに築き上げたものである。特に修士論文研究を行った新谷紀行(コスモ総研)、杉浦行寛(日石三菱)、林正義(三菱ガス化学)、鹿毛晋(電源開発)は今や社会人として立派に活躍中のメンバーである。殊に謝意を表したい。他にも多くの諸先生方とのディスカッションを基礎とさせていただいた。ここに記して感謝する。

## 文 献

- 1) P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- 2) P. Meriaudeau and C. Naccache, *J. Mol. Catal.*, **59**, L31 (1990).
- 3) G. I. Panov, V. I. Sobolev, and A. S. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, **61**, 85 (1990).
- 4) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yuu, S. Shundo, and N.

- Mizuno, *Shokubai*, **32**, 430 (1990).
- 5) W. Held, A. König, T. Richter, and L. Puppe, *SAE Trans.*, 900496 (1990).
  - 6) Y. Traa, B. Burger, and J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **30**, 3 (1999).
  - 7) J. Dedecek and B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5721 (1994).
  - 8) K. Yogo, M. Ihara, I. Terasaki, and E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, **17**, 303 (1993).
  - 9) E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, and Y. Goto, *J. Catal.*, **161**, 465 (1996).
  - 10) Y. Li and J. N. Armor, *J. Catal.*, **145**, 1 (1994).
  - 11) A. Miyamoto, H. Himei, Y. Oka, E. Maruya, M. Katagiri, R. Vetrivel, and M. Kubo, *Catal. Today*, **22**, 87 (1994).
  - 12) T. Tabata, M. Kokitsu, and O. Okada, *Catal. Lett.*, **25**, 393 (1994).
  - 13) E. Kikuchi, M. Ogura, N. Aratani, Y. Sugiura, S. Hiromoto, and K. Yogo, *Catal. Today*, **27**, 35 (1996).
  - 14) G. L. Price and V. Kanazirev, *J. Catal.*, **126**, 267 (1990).
  - 15) B. S. Kwak and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **145**, 456 (1994).
  - 16) V. I. Kanazirev, G. L. Price, and K. M. Dooley, *J. Catal.*, **148**, 164 (1994).
  - 17) J. Halasz, Z. Konya, A. Fudala, A. Beres, and I. Kiricsi, *Catal. Today*, **31**, 293 (1996).
  - 18) 例えは H. G. Karge and H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 43 (1991).
  - 19) 例えは A. V. Kucherov and A. A. Slinkin, *Zeolites*, **6**, 175 (1986).
  - 20) M. Ogura, N. Aratani, and E. Kikuchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1593 (1997).
  - 21) M. Ogura, Y. Sugiura, M. Hayashi, and E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, **42**, 185 (1996).
  - 22) Y. Nishizaka and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1295 (1993).
  - 23) Y. Nishizaka and M. Misono, *Chem. Lett.*, 2237 (1994).
  - 24) C. J. Loughran and D. E. Resasco, *Appl. Catal.*, **B7**, 113 (1995).
  - 25) B. J. Adelman and W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.*, **B14**, 1 (1997).
  - 26) A. Ali, W. Alvarez, C. J. Loughran, and D. E. Resasco, *Appl. Catal.*, **B14**, 13 (1997).
  - 27) A. W. Aylor, L. J. Lobree, J. A. Reimer, and A. T. Bell, *J. Catal.*, **172**, 453 (1997).
  - 28) M. J. Rice, A. K. Chakraborty, and A. T. Bell, *J. Catal.*, **186**, 222 (1999).
  - 29) M. J. Rice, A. K. Chakraborty, and A. T. Bell, *J. Catal.*, **194**, 278 (2000).
  - 30) H. Ohtsuka and T. Tabata, *Appl. Catal.*, **B26**, 275 (2000).
  - 31) M. Ogura, M. Hayashi, S. Kage, M. Matsukata, and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, **B23**, 247 (1999).
  - 32) M. Ogura, S. Hiromoto, and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1135 (1995).
  - 33) M. Ogura and E. Kikuchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 671 (1996).
  - 34) M. Ogura and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1017 (1996).
  - 35) M. Ogura, M. Hayashi, and E. Kikuchi, *Catal. Today*, **42**, 159-166 (1998).
  - 36) M. Ogura, T. Ohsaki, and E. Kikuchi, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **21**, 533 (1998).
  - 37) T. Tabata and H. Ohtsuka, *Catal. Lett.*, **48**, 203 (1997).
  - 38) A. Shichi, A. Satsuma, M. Iwase, K. Shimizu, S. Komai, and T. Hattori, *Appl. Catal.*, **B17**, 107 (1998).
  - 39) F. Witzel, G. A. Sill, and W. K. Hall, *J. Catal.*, **149**, 229 (1994).
  - 40) T. Tabata, M. Kokitsu, H. Ohtsuka, O. Okada, L. M. F. Sabatino, and G. Bellussi, *Catal. Today*, **27**, 91 (1996).
  - 41) X. Feng and W. K. Hall, *Catal. Lett.*, **41**, 45 (1996).
  - 42) X. Feng and W. K. Hall, *J. Catal.*, **166**, 368 (1997).
  - 43) W. K. Hall, X. Feng, J. Dumesic, and R. Watwe, *Catal. Lett.*, **52**, 13 (1998).
  - 44) H.-Y. Chen and W. M. H. Sachtler, *Catal. Today*, **42**, 73 (1998).
  - 45) T. V. Voskoboinikov, H.-Y. Chen, and W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.*, **B19**, 279 (1998).
  - 46) A. V. Kucherov, C. N. Montreuil, T. N. Kucherova, and M. Shelef, *Catal. Lett.*, **56**, 173 (1998).
  - 47) A. V. Kucherov and M. Shelef, *J. Catal.*, **195**, 106 (2000).
  - 48) B. Wichterlova, J. Dedecek, and Z. Sobalik, *Proc. 12<sup>th</sup> IZC, Mater. Res. Soc.*, 941 (1999).
  - 49) J. Dedecek, D. Kaucky, and B. Wichterlova, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **35-36**, 483 (2000).
  - 50) D. Kaucky, A. Vondrova, J. Dedecek, and B. Wichterlova, *J. Catal.*, **194**, 318 (2000).
  - 51) J. Dedecek and B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.*, **B103**, 1462 (1999).
  - 52) D. Kaucky, J. Dedecek, and B. Wichterlova, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **31**, 75 (1999).
  - 53) C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer, and M. Primet, *Appl. Catal.*, **B13**, 185 (1997).
  - 54) M. Suzuki, J. Amano, and M. Niwa, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **21**, 541 (1998).
  - 55) H. Ohtsuka and T. Tabata, *Appl. Catal.*, **B21**, 133 (1999).
  - 56) C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer, and M. Primet,

- J. Catal.*, **177**, 352 (1998).
- 57) P. Gelin, A. Goguet, C. Descorme, C. Lecuyer, and M. Primet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **116**, 275 (1998).
- 58) M. Ogura, S. Kage, T. Shimojo, J. Oba, M. Hayashi, M. Matsukata, and E. Kikuchi, submitted.
- 59) M. Ogura, S. Kage, M. Hayashi, M. Matsukata, and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, **B27**, L213 (2000).
- 60) R. Szostak, *Molecular Sieves*, Second Edition, Blackie Academic & Professional, London (1998).
- 61) J. N. Armor and T. S. Farris, *Appl. Catal.*, **B4**, L11 (1994).
- 62) C. Weidenthaler and W. Schmidt, *Chem. Mater.*, **12**, 3811 (2000).
- 63) J. W. McBain, *The Sorption of Gases by Solids*, Routledge & Kegan Paul, London (1932).
- 64) 例えは R. M. Barrer, *Proc. Roy. Soc.*, **A167**, 392 (1938).
- 65) 例えは H. S. Sherry, *Ion Exchange*, vol.II, J. A. Marinsky(Ed.) Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.

---

### Catalytic Properties of Metal Ions Stabilized on Zeolite

- From the Viewpoint of the Catalytic Performance Toward HC-SCR -

Masaru Ogura and Eiichi Kikuchi

Department of Applied Chemistry, Waseda University

Metals supported on zeolite showed extensively high catalytic activities and selectivities for selective reduction of nitric oxide with hydrocarbons (HC-SCR). This unique performance in catalysis is based on siting of the metal as a coordinately unsaturated cation. The interaction between zeolite frameworks and the extraframework metal cation leads not only to the occurrence of such an amazing catalytic performance, but also other various properties such as stabilization of the catalytic activity. One of the important roles played by zeolite is to stabilize metal cations; zeolite behaves like "ligand" or "solvent" for the cations in this sense. In this review, the catalytic performances of metal cations on zeolite toward HC-SCR will be summarized along with our recent findings in this field.

Keywords: metal ion in zeolite, catalytic performance of cations, HC-SCR, ligand effect of zeolite, solvent effect of zeolite