

時分割 DXAFS による銅担持ゼオライトの酸化還元反応機構の解明

稲田康宏, 野村昌治

物質構造科学研究所

Mechanistic Study of Redox Reactions of Copper Species Supported in Zeolite by Means of Time-Resolved Dispersive XAFS (DXAFS) Technique

INADA Yasuhiro, NOMURA Masaharu

Institute of Materials Structure Science

1. はじめに

金属原子の近傍局所構造や原子価状態を実験的に解析することができる XAFS 法は、その元素選択性と試料状態任意性などのユニークな利点によって広範な化学分野で利用されている。従来の XAFS 実験は 1 つのスペクトルを得るのに 10 数分を必要とするため主に静的な状態解析に用いられてきたが、時分割測定が可能な検出系を組み込むことによって、時間の関数として金属原子の状態変化を追跡することが可能になった [1-3]。金属化学種は、配位子置換によって反応物を周囲に集積し、金属中心の酸化還元を通して電子移動することによって様々な化学反応の活性中心となる。従って、時分割 XAFS 法から得られる動的な局所構造と原子価状態の情報は、その反応機構を解明する上で極めて重要な知見となる。特に、目的金属以外の元素が大量に存在する不均一触媒系においては、元素選択性と試料状態任意性を持つ XAFS 法の特徴が最大限に発揮される。我々は以前、銅を担持した MFI 型ゼオライト触媒の昇温還元調製過程についての実調製条件下での昇温と同期した XAFS 測定を行い、銅中心の酸化還元とそれに伴う構造変化を解明した [4]。ここでは、銅担持 MFI 型ゼオライトの酸化還元反応機構について時分割 XAFS 法を用いて行った研究の結果を紹介する。

2. 時分割 DXAFS 装置

時分割 XAFS スペクトルを測定する方法には必要とする時間分解能に応じて様々な手法がある。最もシンプルな手法は X 線を分光するモノクロメーターを高速掃引す

る Quick XAFS (QXAFS) 法である [5]。この場合、秒から分オーダーの時分割測定が可能となり、更にピエゾ素子を使った掃引機構によって 10 ms オーダーの時分割が報告されている [6]。後述する分散型光学系を採用しつつ、試料へ入射する X 線エネルギーをスリット駆動によって掃引する Turbo-XAS という手法も提案されているが [7]、その時間分解能は 100 ms のオーダーである。これらの手法は何れも X 線光学素子の高速駆動を基本としており、最も速いピエゾ素子駆動の QXAFS であっても、測定可能エネルギー範囲に 20 eV 以下の制限があった上で 10 ms が限界となる。

一方、光学素子の駆動を伴わない手法が分散型 XAFS (DXAFS) 法であり [8]、PF-AR の NW2 ビームライン [9-11] に設置してある DXAFS 装置の構成模式図を Fig. 1 に示す [3]。NW2 ビームラインでは、鉛直集光用の Rh コートミラーと高次光除去用の Rh コートダブルミラーを通った横長の擬白色 X 線を実験ハッチ内へ導き、He 雰囲気下で温度制御する湾曲分光結晶 (Si(111) 又は Si(311)) へ入射する。湾曲結晶で分光され水平面内にエネルギー分散した X 線が集光する位置に試料を配置し、透過して発散する X 線を CsI(Tl) 蛍光体で可視光へ変化した後、その強度を一次元検出器で測定する。検出器としてフォトダイオードアレー (PDA) を使用した場合、クロック周波数 525 kHz で動作する 14 ビット ADC によって、512 素子で 1 ms、1024 素子で 2 ms の露光時間での測定が可能である。

3. 銅担持ゼオライトの状態解析

MFI 型ゼオライト (ZSM-5) への銅の担持は、硝酸銅 (II) あるいは酢酸銅 (II) の水溶液を用いた ZSM-5 粉末のイオン交換法によって行った。水溶液の pH は HNO₃ と NaOH を用いて 2.8 ~ 9.1 の範囲で変化させた。その結果、対イオンの種類に依らず、pH が 6 を超える辺りでイオン交換率の上昇が見られた。また、塩基性の条件を設定するのに NH₃ を用いた場合には銅 (II) アンミン錯体としてゼオライト内に吸着した。これらの挙動は銅 (II) イオンの水溶液中における溶存状態を考慮するとほぼ定量的に説明することができ、pH > 6 でのイオン交換率の急増は銅 (II) イオンの加水分解が原因と考えられる。つまり、銅 (II) イオン上に存在する水酸基がゼオライト骨格と水素結合を形成することによってイオン交換が促進されると解釈できる。また、イオン交換での吸着が溶液中での銅 (II) イオンの配位環境

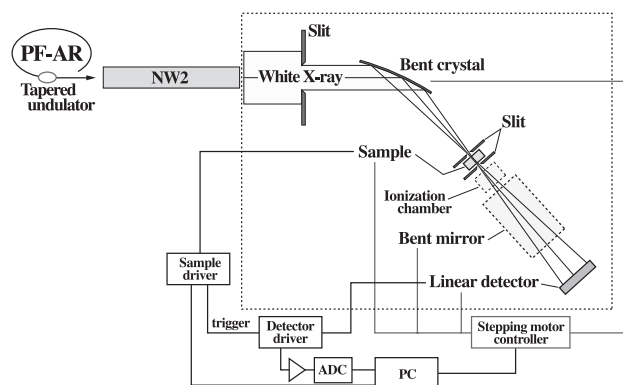


Figure 1. Schematic diagram of dispersive XAFS (DXAFS) instrument installed at NW2 beamline of PF-AR.

を保持したまま起こるとすると、配位水分子が取り囲んだ状態で侵入できる部位は直径約 10 Å のスーパーケージであると考えられる。その後、銅化学種を吸着したゼオライト粉末を濾過・洗浄によって取り出し、120°C で数時間の乾燥を行うと、水酸化物状態で取り込まれた場合のみ黒化が見られ、酸化銅 (II) へ変化する。この試料を空気存在下、500°C で焼成しても、焼成前後で XAFS スペクトルに変化は見られない。

CO ガスとの反応前後の状態について、銅中心周りの局所構造を表す動径構造関数を参照試料である酸化銅 (II) 及び金属銅と比較して Fig. 2 に示した。反応前 (Fig. 2C) の銅近傍は酸化銅 (II) とほぼ一致するが、3 Å 以上の領域に相違があることから、酸化銅 (II) に類似したクラスター状態でゼオライトのスーパーケージ内に取り込まれていると解釈した。XANES 領域のスペクトルからは、銅原子がほ

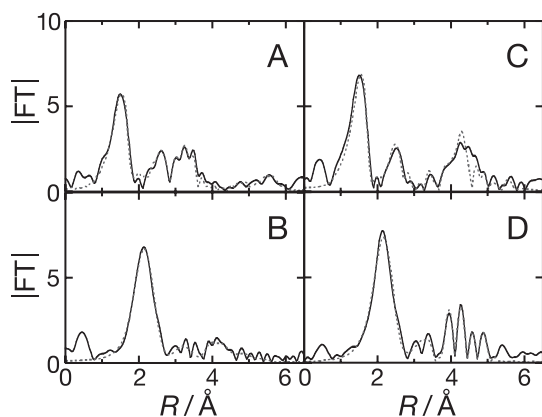


Figure 2. Functions of Fourier transform magnitude for CuO under air (A), Cu metal in vacuo (B), the oxidized form of Cu-ZSM-5 in vacuo (C), and the reduced form of Cu-ZSM-5 under 3.1 kPa CO gas. All measurements were carried out at 773 K. The Fourier transformation was carried out using the k^3 -weighted $\chi(k)$ values in the k range of 2–20 Å⁻¹.

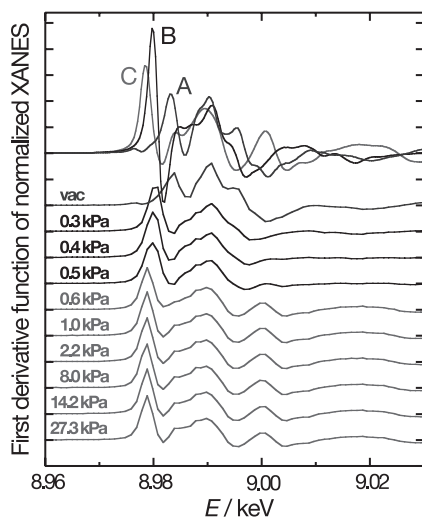


Figure 3 First derivative functions of normalized XANES spectra of Cu-ZSM-5 under various pressure of CO gas. At the top of figure, the corresponding functions are depicted for CuO (A), Cu₂O (B), and Cu metal (C).

ぼ定量的に +2 価であることが示された。これが CO ガスと反応すると (Fig. 2D), 銅原子は定量的に還元され、銅近傍は金属銅に類似した状態へ変化する。この還元体は空気や NO ガスとの接触によって完全に元の酸化体へ復帰し、そのサイクルを数百回繰り返しても状態は変化しない。これらのことから、MFI 型ゼオライトに担持された銅化学種は酸化銅 (II) と金属銅に類似した状態間を遷移し、反応物との酸化還元反応を高い耐久性を持って繰り返すことが明らかになった。

更に、導入する CO ガスの圧力を変化させて測定した XANES スペクトル (Fig. 3) から、低圧力領域で酸化銅 (I) に類似した状態の生成が確認された。つまり、セル内に導入した試料に含まれる銅化学種の量に応じて、それより過剰に CO ガスが導入されれば最終的な酸化状態である銅 (0) まで還元反応が進行するが、CO 分子数が不十分な場合には途中の酸化状態である銅 (I) で反応が停止し、その状態は酸化銅 (I) に類似していることが明らかになった。

4. 銅担持ゼオライトの酸化還元反応

前章で示した静的 XAFS 測定の結果を基に、銅担持 MFI 型ゼオライトの酸化還元反応を時分割 DXAFS 装置を用いて追跡し、反応速度論を用いた解析によってその反応機構を解明した。なお、CO による還元反応及び NO による酸化反応は、真空にした試料セルと反応ガス容器を電磁弁を介して接続し、電磁弁を解放することによって開始した。この方法でセル内が目的圧力に到達するのに要する時間は約 500 ms である。

4-1. CO による還元

時分割 DXAFS 装置を用いて測定した CO による還元反応の XANES スペクトルの時間変化を Fig. 4 に示す。反応は見かけ上二段階で進行し、初期の過程で酸化銅 (I) 類似の状態が生成した後、数 10 秒の時間スケールで終状態である金属銅類似状態へ変化する。Fig. 4 の挿入図には、BL-10B で測定した各標準試料のスペクトルを、そのエネルギー分解能を半値幅が 4 eV のガウス関数で強制的に落とした状態で示したが、Fig. 4 中の反応前後のスペクトルと挿入図を比較すると、DXAFS 装置のエネルギー分解能は 9 keV 付近において約 5 eV と見積もられる。この比較的低いエネルギー分解能においても XANES スペクトルには明らかな変化が見られ、還元反応の過渡過程に銅 (I) 状態が存在することを明確に示している。

Fig. 5 には EXAFS 部分を解析して得られるフーリエ変換強度の時間変化を示した。反応開始時点では Fig. 2C に示した酸化銅 (II) 類似状態にあり、最近接の 4 個の O 原子との相互作用ピークが 1.53 Å (位相因子未補正) に見られる。このピークは CO ガスの導入によって速やかに短距離側 (位相因子未補正で 1.44 Å) へシフトし、ピーク高が減少する。この時間帯の Cu-O 相互作用の平均値は $N = -2$, $R = 1.87$ Å であり、Cu₂O での値とほぼ一致していることから、銅原子は +1 価状態として存在することが示唆される。銅

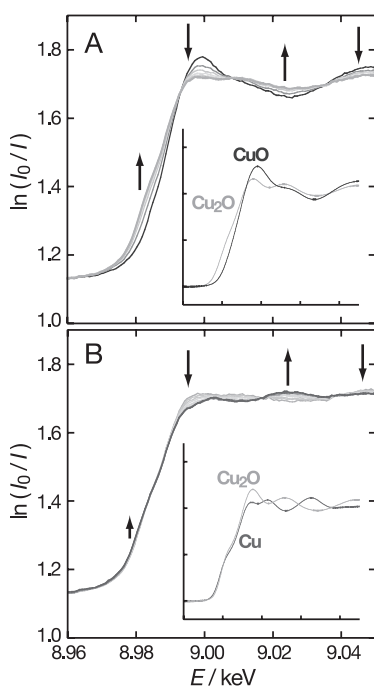


Figure 4 The time-resolved XANES spectra during the reduction of Cu-ZSM-5 by CO (3.4 kPa) at 773 K. The early (0–8 s) and later (15–40 s) stages are separately drawn in A and B, respectively. The acquisition time of each spectrum is 10 ms. In inset, are shown the XANES spectra of CuO, Cu₂O, and Cu metal recorded by the conventional step-scanning XAFS measurement.

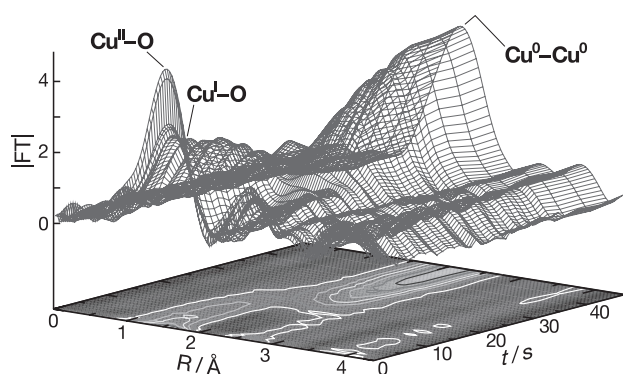


Figure 5 The time-resolved Fourier transform magnitudes of Cu-ZSM-5 during the reduction by CO (3.4 kPa) at 773 K. The absolute intensities are drawn at the bottom as the contour map.

(I) 状態として暫く存在した後、Fig. 5の実験条件下では約 20 s 後からフーリエ変換強度に大きな変化が現れる。銅 (I) 状態に対応する Cu-O 相互作用が消失しつつ、2.15 Å (位相因子未補正) に銅 (0) での Cu-Cu 相互作用に対応するピークが成長する。

4-2. NO による酸化

銅担持 MFI 型ゼオライト中の銅化学種は、CO による還元によって酸化銅 (II) 類似状態から銅 (I) 状態を経由して金属銅類似状態へ変化する。そのようにして生成した銅 (0) 状態は、NO ガスとの反応によって元の酸化銅 (II) 類似状態へ完全に復帰する。その酸化反応を時分割 DXAFS 装

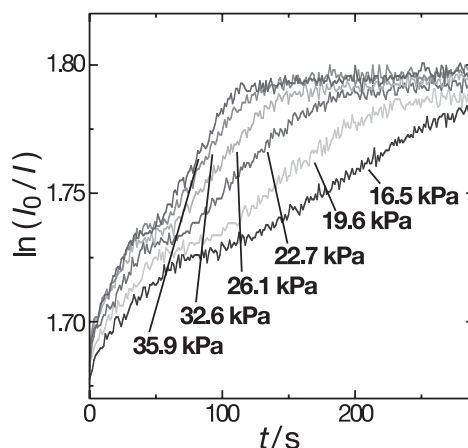


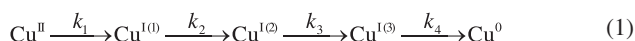
Figure 6 The X-ray absorbance change at 8.998 keV under various NO pressures at 773 K.

置を用いて測定し、得られた 8.998 keV での X 線吸光度の時間変化を種々の NO 圧力条件下について Fig. 6 に示す。この X 線エネルギーにおいては、1.80、1.73、1.68 の X 線吸光度がそれぞれ酸化銅 (II) 類似状態、銅 (I) 状態、金属銅類似状態に対応しており、更に、XANES スペクトルやフーリエ変換強度の時間変化などから、CO による還元反応の全く逆の過程を辿って銅原子が酸化されることが明らかになった。但し、Fig. 4 と Fig. 5 に示したように CO による還元反応がおおよそ 1 分以内に完了するのに対し、金属銅類似状態からの NO による酸化反応は完了までに 5 ~ 10 分の時間を要することが Fig. 6 から示される。

注目すべき点は、NO による酸化と CO による還元の両過程に共通して Cu(I) 状態が反応の過渡過程に存在するが、その状態で存在する時間帯での観測値がプラトーになる傾向を示すことである (Fig. 5 や Fig. 6 参照)。この挙動は、銅化学種が銅 (II) (始状態)、銅 (I) (中間体)、銅 (0) (終状態) の三状態しかないとするモデルでは絶対に説明することができず、中間体である銅 (I) 状態は複数存在していることが明らかである。

4-3. 酸化還元反応機構

銅担持 MFI 型ゼオライトの CO による還元反応と NO による酸化反応を時分割 DXAFS 装置を用いて追跡し、X 線吸光度の時間変化 (例えば Fig. 4 と Fig. 6) とフーリエ変換強度の時間変化 (例えば Fig. 5) が得られた。更に、Fig. 5 に示したフーリエ変換強度を解析することにより、Cu-O の平均数 ($N(\text{Cu-O})$) と平均距離 ($R(\text{Cu-O})$)、Cu-Cu の平均数 ($N(\text{Cu-Cu})$) と平均距離 ($R(\text{Cu-Cu})$) などの構造パラメーターの時間変化が得られる。CO による還元反応についての結果を Fig. 7 に示す。以上の各種平均物理量の時間変化関数全てを同時に再現できる反応モデルを試行錯誤によって検討し、最終的に式 (1) の反応モデルが CO による還元反応の挙動を最も良く再現することが分かった。



ここで、Cu^{II} は始状態 (酸化銅 (II) 類似状態)、Cu^{I⁽ⁱ⁾} ($i = 1-3$)

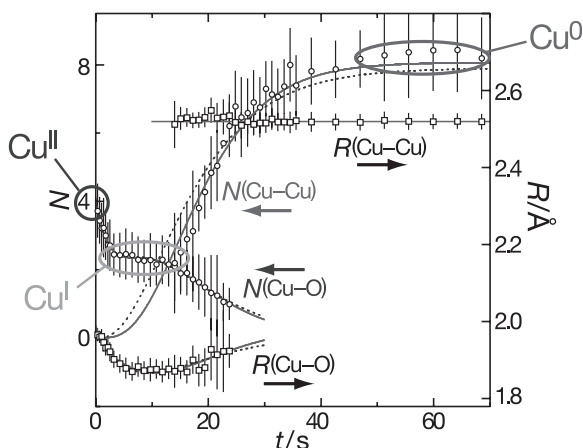


Figure 7 The changes of the average N and R values for the Cu-O and Cu-Cu interactions obtained by the EXAFS analysis (C) during the reduction by CO (3.4 kPa) at 773 K. The solid lines represent the calculated values using the 5-state model and the rate constants determined by the kinetic analysis. The dashed lines indicate the calculated values for the 4-state model.

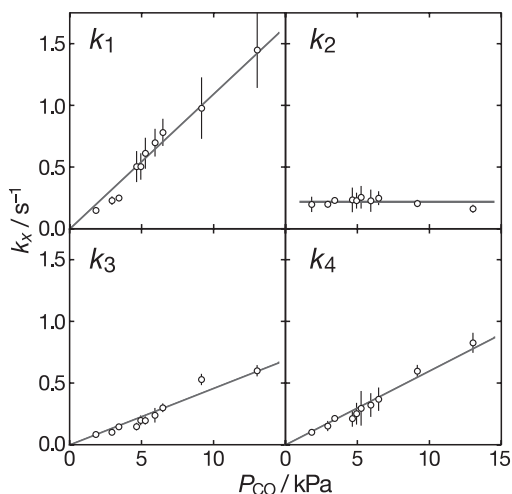


Figure 8 The optimized conditional rate constants plotted as a function of CO pressure.

は中間体である三種類の銅 (I) 状態, Cu^0 は終状態 (金属銅類似状態) を表し, k_i ($i = 1-4$) は各々の過程の条件速度定数である。本研究の時分割 DXAFS 測定では, 反応ガスの分子数が試料セル内の銅原子の総数よりも十分過剰に存在する擬一次条件を常に設定しており, 式 (1) 中の条件速度定数は銅化学種について一次の速度定数である。この条件速度定数の値を種々の CO 圧力下で決定し, その圧力依存性を評価することにより, 各反応過程における CO 分子の関与が反応次数として与えられる。CO による還元反応についての各条件速度定数の CO 圧力に対するプロットを Fig. 8 に示す。ここから, k_1, k_3, k_4 の過程は CO 分子数に一次であり, 各過程においてその遷移状態へ達する前に 1 分子の CO が銅原子に作用することを意味している。一方, k_2 は CO の圧力に依存しないことから, CO 分子が関与せずに銅化学種間で変化する過程であることが分かる。Fig. 7 のデータからは更に式 (1) 中の各化学種における $N(\text{Cu-O}), R(\text{Cu-O}), N(\text{Cu-Cu}), R(\text{Cu-Cu})$ の値を決

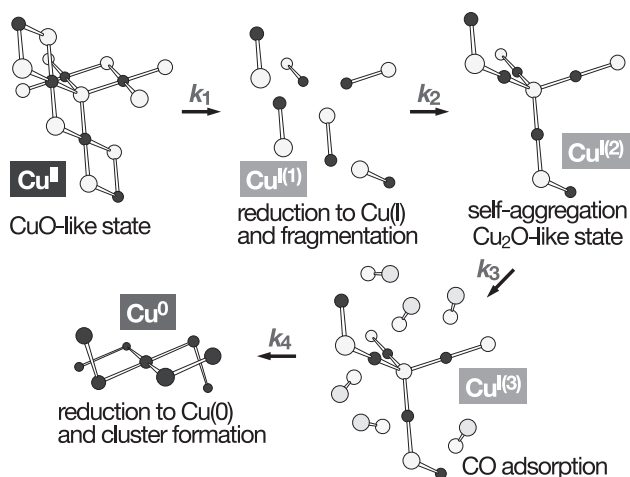


Figure 9 Proposed reaction mechanism for the reduction of Cu-ZSM-5 by CO.

定することができ, それらの値から Fig. 9 に示す反応機構で CO による還元反応が進行すると結論した。まず, MFI 型ゼオライト中に分散した酸化銅 (II) 類似状態が CO 分子で還元され, 2 個の銅原子に対して 1 個の O 原子が引き抜かれてフラグメント化した Cu(I) 状態 ($\text{Cu}^{\text{I}(1)}$) が生成する。それらが自己集合して酸化銅 (I) 類似状態 ($\text{Cu}^{\text{I}(2)}$) へ至るのが k_2 の過程であり, その銅原子に CO ガスが吸着し ($\text{Cu}^{\text{I}(3)}$), k_4 の過程での二電子目の還元で銅 (0) になり, 最終生成物である金属銅類似状態のクラスターへ至ると考えられる。

5. おわりに

時分割 DXAFS 装置を用いた動的な XAFS 測定を行うことにより, MFI 型ゼオライト中に担持された銅化学種の CO 及び NO ガスによる酸化還元反応機構の解明に成功した。時分割 XAFS 法は大量にあるバルク中の微量の金属化学種について, その金属中心の動的挙動を観測するための極めて強力な研究手法であると言える。本研究の解析結果からは, 銅は酸化銅 (II) 類似状態, 酸化銅 (I) 類似状態, 金属銅類似状態の間を遷移し, その各々の過程で CO 及び NO 分子と O 原子の授受を行うと見ることができる。現時点では銅化学種を担持するゼオライト骨格からの直接の寄与は観測されていないが, バルク酸化銅 (II) を用いた CO 及び NO との酸化還元反応についての予備的測定からは, CO による還元で金属銅状態を生成した後, NO による酸化で酸化銅 (II) の状態が完全には還元しないことが分かっている。つまり, ゼオライト骨格によって始状態である酸化銅 (II) 類似状態が高度に分散され, それによって初めて銅 (II)-銅 (I)-銅 (0) 間の酸化還元サイクルが耐久性良く回転すると解釈できる。

銅を担持した MFI 型ゼオライトは窒素酸化物を直接或は選択的に還元する触媒として広く研究されており [12-18], その多くは銅 (I) 化学種が活性中心として機能することを示唆している。そのような能力を有する銅担持ゼオライト触媒は真空あるいは還元雰囲気下で焼成して調製す

るが、その調製過程を DXAFS 法 [4] 又は QXAFS 法 [19] を用いて観測した結果によると、昇温過程で銅 (I) 状態が実際に生成することが示されている。そのような銅 (I) 状態が混合した銅担持ゼオライトの窒素酸化物との反応を時分割 DXAFS 法を用いて直接観測すれば、反応機構についてより直接的な知見が得られる可能性がある。しかしながら、始状態として複数の銅化学種が混在しているために、その反応速度論的解析は極めて困難である。本研究では、空気に接触した状態で焼成を行うことによって意図的に銅 (I) 状態の生成を抑制し、定量的に銅 (II) となっている状態から CO による還元過程を調べ、また定量的に銅 (0) となっている状態から NO による酸化過程をそれぞれ独立に調べることによって反応速度論的解析を可能にし、MFI 型ゼオライト中における銅化学種の酸化還元反応機構の解明に成功した。不均一触媒系では、本研究で取り扱った銅担持ゼオライト触媒に限らず、反応機構や活性化学種が不明な反応系が数多く存在すると言われており、その分子論的解明はより高活性・高効率・高選択性を有する新規触媒系を設計するための指導原理として極めて重要であると考えられる。

最後に、本研究で時分割 DXAFS 装置を用いて 1 つの XAFS スペクトルを測定するのに要した時間は 4 ~ 10 ms である。この露光時間での測定で Fig. 4 や Fig. 5 のように解析に耐え得るスペクトルを得ることができた。これは、NW2 ビームラインの光源である真空封入型テーパードアンジュレーター [9] によって得られる高強度 X 線による所が大きい。本研究では、目的とする EXAFS 領域の高エネルギー側にアンジュレーターの三次光が現れるようにギャップを調整し、アンジュレーターギャップにテーパーをかけて測定を行っている。得られるスペクトルは偏向電磁石光源のように平らではないが、試料を光路から取り除いたときと光路に入れたときの比をとる DXAFS においては、そのスペクトル形状は全く問題ではない。更に、NW2 ビームラインが備える 3 枚の Rh コートミラー [10] によって高次光成分をほぼ完全に取り除くことができる。専用ビームラインの整備によって時分割 DXAFS 装置はいよいよ実用段階に入ったと言えるが、Fig. 4 に見られる低いエネルギー分解能の問題の解決やミリ秒を切るより高速な一次元検出器の適用など、今後さらに高度化してより使い易い時分割 DXAFS 装置へと改善していく予定である。

謝辞

時分割 DXAFS 装置は、岩澤康裕教授 (東京大学大学院理学系研究科)、舟橋重信教授 (名古屋大学大学院理学研究科)、朝倉清高教授 (北海道大学触媒化学研究センター) の研究グループと共同で立ち上げたものである。銅担持 MFI 型ゼオライト試料の調製などについては、山口有朋博士 (東京理科大学理工学部) と鈴木あかね博士 (物質構造科学研究所) に協力いただいた。ゼオライトは東ソー株式会社のご好意で提供していただいた。

引用文献

- [1] Y. Inada, S. Funahashi, and H. Ohtaki, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 18 (1994).
- [2] Y. Inada, H. Hayashi, S. Funahashi, and M. Nomura, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2973 (1997).
- [3] 稲田康宏, X線分析の進歩, **34**, 53 (2003).
- [4] A. Yamaguchi, T. Shido, Y. Inada, T. Kogure, K. Asakura, M. Nomura, and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 801 (2001).
- [5] R. Frahm, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **270**, 578 (1988).
- [6] M. Richwin, R. Zaeper, D. Lützenkirchen-Hecht, and R. Frahm, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1668 (2002).
- [7] S. Pascarelli, T. Neisius, and S. De Panfilis, *J. Synchrotron Rad.* **6**, 1044 (1999).
- [8] T. Matsushita and R. P. Phizackerley, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- [9] S. Yamamoto, K. Tsuchiya, and T. Shioya, *AIP Conf. Proc.*, **235** (2004).
- [10] T. Mori, M. Nomura, M. Sato, H. Adachi, Y. Uchida, A. Toyoshima, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, and H. Kawata, *AIP Conf. Proc.*, **255** (2004).
- [11] H. Kawata, T. Mori, H. Adachi, N. Matsugaki, A. Koyama, M. Nomura, *AIP Conf. Proc.*, **663** (2004).
- [12] H. Yahiro and M. Iwamoto, *Appl. Catal. A* **222**, 163 (2001).
- [13] G. J. Millar, A. Canning, G. Rose, B. Wood, L. Trewartha, and I. D. R. Mackinnon, *J. Catal.* **183**, 169 (1999).
- [14] V. I. Parvulescu, P. Grange, and B. Delmon, *Catal. Today* **46**, 233 (1998).
- [15] A. Fritz and V. Pitchon, *Appl. Catal. B* **13**, 1 (1997).
- [16] M. D. Amiridis, T. Zhang, and R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B* **10**, 203 (1996).
- [17] M. Shelef, *Chem. Rev.* **95**, 209 (1995).
- [18] G. Centi and S. Perathoner, *Appl. Catal. A* **132**, 179 (1995).
- [19] M. K. Neylon, C. L. Marshall, and A. J. Kropf, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5457 (2002).

(原稿受付: 2005 年 3 月 24 日)

著者紹介

稲田康宏 INADA Yasuhiro
物質構造科学研究所 助教授
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5298
FAX: 029-864-2801
e-mail: yasuihiro.inada@kek.jp

野村昌治 NOMURA Masaharu
物質構造科学研究所 教授
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5633
FAX: 029-864-2801
e-mail: masaharu.nomura@kek.jp