

Cu-ZnO 系触媒の表面状態とメタノール合成活性

岡 本 康 昭

大阪大学基礎工学部化学工学科 〒560 豊中市待兼山町 1-1

(1989年8月22日 受理)

Surface States of Cu-ZnO Catalysts and Catalytic Activity for Methanol Synthesis

Yasuaki OKAMOTO

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560

(Received August 22, 1989)

Cu-ZnO 系触媒は、メタノール合成反応に対し Cu と ZnO 間に強い協働効果を示す。その原因に関してはいまだ不明な点が多い。本解説では Cu-ZnO 系触媒表面に関する研究を中心に紹介し、Cu と ZnO の組合せにより生成する銅種とその化学的、物理的性質について述べ、協働効果との関連について触れた。CuO-ZnO 系では ZnO に固溶した Cu^{2+} 、アモルファス銅酸化物、CuO が存在することが XPS により示された。活性化後、 Cu^+ の触媒表面での安定化の他、二次元金属銅種、銅金属微粒子の生成、および Cu^+/ZnO からの電子移動による金属銅種の電子密度の上昇が XPS, AES に基づいて示唆された。二次元金属銅種は酸素との反応性が高い。また、水素気流中 150°C 以上では金属微粒子へと相転移する。Cu-ZnO 間の相互作用は触媒調製法に強く依存する。メタノール合成活性サイトを構成する銅種が Cu^+ か Cu^0 かに関してはいまだ明確になっていない。CO₂ の添加効果を含め最近の説を簡単に紹介した。

1. はじめに

メタノールはホルムアルデヒド製造等の化学原料として用いられて来たが、将来さらにエネルギー源としての用途が大いに期待されている。コークスから得られる水性ガスから、メタノールが工業的に生産され始めたのは 1920 年代であり、ZnO-Cr₂O₃ 触媒が用いられた¹⁾。しかし、低活性のため反応温度 300-400°C、反応圧 150-200 気圧という過酷な条件を必要とした。1960 年代半ば、ICI 社は天然ガスの水蒸気改質により得られる低イオウ含量の合成ガスを利用することにより、Cu-ZnO-Al₂O₃(Cr₂O₃) 系低温、低圧メタノール合成触媒の開発に成功した²⁾。反応温度は 220-300°C、反応圧 50-100 気圧と反応条件は格段に緩和され、ZnO-Cr₂O₃ 系触媒に代って用いられるようになり現在に至っている。触媒寿命も通常 2 年、合成条件によっては 8 年にも達すると報告されている。さらに、Cu-ZnO 系触媒は低温、低圧で水性ガス変換反応にも高活性を示す³⁾。

Cu-ZnO 系触媒は、メタノール合成触媒として工業的に非常に重要であるのみならず、学問的にも大変注目されている触媒系の 1 つである。Cu-ZnO 系触媒の活性は、Cu のみ、あるいは ZnO のみの活性と比較して 10³-10⁴ 倍も高く、Cu と ZnO 2 成分間に極端に強い協働効果が観測される⁴⁾。この原因に関してはいくつかの考え方があり、現在、意見の一致を見るに至っていない。特に反応活性サイトを構成する銅種、合成ガス中の CO₂ の役割に関しては現在なお検討が続いている^{5,6)}。

本解説では、Cu-ZnO 系触媒の表面状態についての研究を中心にまとめ、メタノール合成反応における協働効果発現の理解の一助としたい。

2. CuO-ZnO 系複合酸化物の表面状態

CuO-ZnO 二元系触媒は、硝酸銅と硝酸亜鉛の混合溶液に Na₂CO₃ を添加して得られる沈殿を洗浄、乾燥後、350°C で焼成して調製される。この共沈法で得られる化合物は、Zn₅(OH)₆(CO₃)₂、(Cu, Zn)₂(OH)₂(CO₃)、

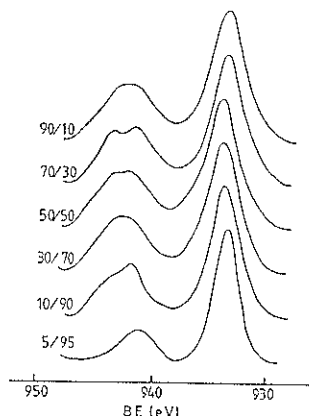


Fig. 1 $\text{Cu}2p_{3/2}$ X-ray photoelectron spectra for the calcined CuO-ZnO catalysts prepared by coprecipitation. The catalyst compositions are expressed by nominal CuO/ZnO wt% ratios.

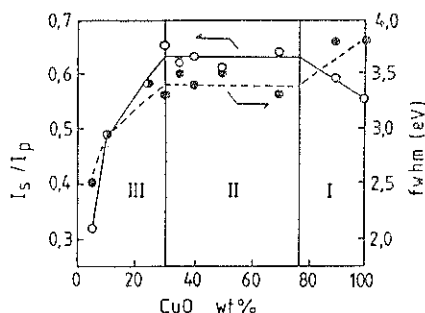


Fig. 2 Dependencies of I_s/I_p ratio and fwhm of the $\text{Cu}2p_{3/2}$ band on the CuO content (wt%) for the calcined CuO-ZnO catalysts prepared by coprecipitation.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ から成り、銅含量に依存することがX線回折の結果より明らかとなった⁶⁾。焼成後は CuO , ZnO 以外の結晶相は見られない。

Okamoto 等は、 CuO と ZnO 間の相互作用を明らかにするため、 CuO-ZnO 二元系酸化物の表面状態をXPSで検討した⁷⁾。Fig. 1 に $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS スペクトルを示す。 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 結合エネルギー (BE) は、 CuO と同一であるが、 CuO 含量 5% (5/95) 触媒では 0.4 eV 低い。サテライトピークの存在よりいずれも Cu^{2+} であることがわかるが、サテライトの強度、主ピークの半値幅が組成に依存し、 Cu^{2+} の結合状態が銅含量によって変わることが明らかとなった。Fig. 2 にサテライト強度と主ピークの強度比 (I_s/I_p)、半値幅 (fwhm) の組成依存性を示した。Fig. 2 より触媒表面には少なくとも3種類の銅種が存在することがわかる。 CuO 含量 30~70% の領域IIの銅種は CuO よりも強いサテライトを持ち、半値幅は少

し小さいことにより、 CuO 中の Cu^{2+} と少し異なる結合状態にあるものと考えられる。この Cu^{2+} 種はアモルファスの銅酸化物と帰属され、 CuO への Zn^{2+} の固溶によって生じると推定された。Garbassi と Petrin⁸⁾ は $\text{Zn}2p$ レベルの検討より、 ZnO より 1.7 eV 低 BE 側に新たにピークが現れることを見だし、 CuO に固溶した Zn^{2+} と帰属したが、局部的帯電の可能性もあるのでさらに検討が必要であろう。領域Iでは CuO とアモルファス銅酸化物が共存し、銅含量の増大とともに CuO 量が增大する。

領域IIIでは、Fig. 1 に示した 5/95 触媒の $\text{Cu}2p_{3/2}$ スペクトルからもわかるように、サテライト強度、半値幅のかなり小さい Cu^{2+} 種とアモルファス銅酸化物が共存し、銅含量の増大と共に後者の割合は増加する。前者の特徴的なスペクトルは、 ZnO 格子中に固溶し少し歪んだ Td 対称性にある Cu^{2+} 種によると帰属された⁷⁾。 ZnO 格子中への Cu^{2+} の固溶限界は数%以内と予想される。Petrini 等^{8,9)} も CuO-ZnO 触媒のXPSによる検討より銅含量の少ない触媒 (<30%) でサテライト強度の同様な減少を見だしている。 MgO に固溶し孤立した Cu^{2+} は、弱いながらも2本のサテライトピークを与えること¹⁰⁾から、Fig. 1 の 5/95 触媒の弱い1本のサテライトピークは、孤立した Cu^{2+} が Td 対称にあることと一致する。

Herman 等⁶⁾ はX線回折強度比 $I_{\text{CuO}}/I_{\text{ZnO}}$ が混合物に比較し小さいことから Cu^{2+} の ZnO への固溶を示唆している。しかし、Clausen 等¹¹⁾ は、銅含量 0.5-27% の $\text{CuO-ZnO-(Al}_2\text{O}_3)$ の EXAFS 結果から Cu^{2+} は CuO と同様な構造にあることを示唆し、 ZnO に固溶した Cu^{2+} は見いだされなかったと報告している。一方、Sankar 等は 33% CuO 以下の CuO-ZnO 触媒で Cu^{2+} の ZnO への固溶を EXAFS の結果より示唆している。さらに、最近 XANES, EXAFS の詳細な検討より Kau 等は 1, 5, 10% CuO 触媒では ZnO に固溶した四面体 Cu^{2+} が存在し、その割合は、それぞれ 43, 37, 29% であることを明らかにした。アモルファス酸化銅相に関しては EXAFS では見いだされていない¹¹⁻¹³⁾。触媒調製法のわずかな違いによるとも考えられるが、XPS と EXAFS の比較は表面とバルクの問題をも含むのでさらに検討する必要がある。

ZnO に CuO を含浸法で担持した場合、 $\text{Cu}2p$ XPS スペクトルは CuO と全く同じであり、 ZnO 担体表面に CuO として担持されていることが明らかとなっている⁷⁾。共沈法の場合、 CuO と ZnO の複合化によりアモルファス銅酸化物、 ZnO に固溶した Cu^{2+} が見いだされるが、調製段階で $(\text{Cu, Zn})_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ の生成にみられ

るように原子レベルでの混合が両酸化物間の相互作用発現に必要と考えられる。

3. Cu-ZnO 系触媒の表面状態

CuO-ZnO 触媒は水素還元により活性化し、メタノール合成反応に用いられる。Cu-ZnO 系触媒の活性を **Table 1** に示す⁹⁾。CuO 含量 30 wt% で最大活性を示すが、67 wt% でも活性の小さなピークがある。還元後銅の存在にもかかわらず触媒は真黒色である。このことは Cu-ZnO 系触媒における強い協働効果が活性化状態における銅と酸化亜鉛の特殊な相互作用に依ることを示唆している。

Cu-ZnO 触媒のX線回折による検討では銅金属と ZnO 以外の結晶相は見いだされない。しかし、銅含量の少ない触媒では銅金属による回折線強度が混合物より予想される強度に比較してかなり小さく（例えば 5-30 % CuO 触媒で約 50%）、“アモルファス銅”の存在が示唆された¹⁴⁾。Klier 等^{6,14)} は、紫外反射スペクトルの測定により、CuO 含量 30% 以下で金属によるピークが長波長側にシフトし、最も活性な 30/70 触媒では Cu⁺ によるピークが 640 nm 付近に見られ、さらに ZnO によるピークが消失することを報告している。これらのことに基づき“アモルファス銅”は ZnO 格子中に固溶し

Table 1 The catalytic testing results for the Cu-ZnO systems obtained at 250°C, 75 atm, and GHSV=5000 hr⁻¹ with a syngas of H₂/CO/CO₂=70/24/6 vol%.

Catalyst composition ^{a)} CuO/ZnO/M ₂ O ₃	Carbon conversion	Methanol yield		
		(kg/l/hr)	(kg/kg/hr)	(kg/m ² /hr (1×10 ³))
0/100/0	0	0	0	0
2/98/0	0.7	0.02	0.03	0.10
10/90/0	1.0	0.02	0.02	0.70
20/80/0	10.2	0.22	0.24	0.80
30/70/0	51.1	1.10	1.35	3.63
40/60/0	9.6	0.21	0.18	1.33
50/50/0	11.3	0.25	0.20	1.94
67/33/0	21.8	0.48	0.41	4.76
100/0/0	0	0	0	0
60/30/10 ^{b)}	40.0	0.95	1.52	5.82
60/30/10 ^{c)}	17.0	0.45	0.58	1.73
60/30/10 ^{d)}	47.0	1.17	1.01	6.47

^{a)} Weight percent as the oxides.

^{b)} M=Al, prepared from the acetates.

^{c)} M=Al, prepared from the nitrates, tested at 100 atm.

^{d)} M=Cr, tested at 100 atm.

Table 2 Extent of Cu/ZnO solid solution formation in the reduced coprecipitated catalyst, as determined by X-ray powder diffraction and electron microscopy.

Nominal catalyst composition ^{a)}	% Cu ⁺ in solid solution	
	X-ray diffraction ^{b)}	Electron microscopy
2/98	2.0	
5/95	2.5	
10/90	4.8	
15/85	8.1	
20/80	10.5	
30/70	16.8±1.5	15.1±3.7
40/60	12.6±1.5	5.0±3.7
50/50	13.0±2.0	8.7±3.6
67/33	15.4±3.0	11.6±2.8
80/20	14.2	

^{a)} CuO/ZnO in wt%. ^{b)} Expressed as amorphous Cu/(ZnO+amorphous Cu).

た Cu⁺ と帰属された。また、Klier¹⁵⁾ は理論的にも Cu⁺ の ZnO への固溶の可能性を考察した。電子顕微鏡による観察、各粒子のX線マイクロアナライザーによる分析に基づき低銅含有量触媒では ZnO (10 $\bar{1}$ 0) 面、高銅含有量触媒では (0001) 面が露出していることを明らかにし、また、ZnO 格子中の Cu⁺ 量を **Table 2** のように求めた¹⁴⁾。Klier 等⁴⁾ はさらに Cu, ZnO には“不可逆吸着”CO (室温, 10 分排気で脱離しない CO) は存在しないが、Cu-ZnO 触媒では見られ、その量が ZnO に固溶した Cu⁺ 量に比例することを見いだした。Roberts と Griffin¹⁶⁾ は CO の昇温脱離結果に基づき 3 種の吸着 CO の存在を示した。脱離の活性化エネルギーが 12, 14-16, 28 kcal/mol の CO は銅金属, Cu⁺/ゼオライトに吸着した CO との比較より、それぞれ Zn²⁺, 金属銅, Cu⁺ に吸着した CO によると帰属されている。

Okamoto 等¹⁷⁾ は、CuO-ZnO 触媒の昇温還元法により難還元性の銅種が存在し、その量は **Table 2** の量よりも少ないものの傾向はよく一致していることを明らかにした。還元後の XPS スペクトルから Cu²⁺ の存在は見られないことより、難還元性の銅種は Cu⁺ であると推定した。しかし、Klier 等⁴⁾ の結果を含め以上の結果は、Cu-ZnO 触媒に Cu⁺ が存在していることを直接示すものではない。Cu-ZnO 触媒の XPS による検討結果¹⁸⁾ を以下に紹介する。

CuO-ZnO を水素中 250°C で還元すると Fig. 1 の Cu2p_{3/2}XPS スペクトルはサテライトを持たない単一のピークから成る Cu⁺ あるいは Cu⁰ に特有なスペクトル

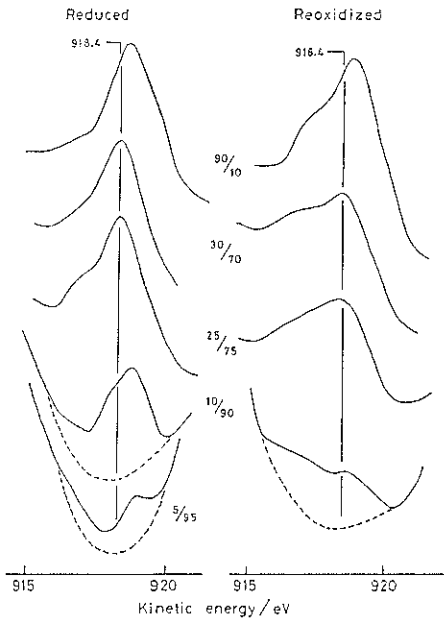


Fig. 3 Cu(L₃M_{4.5}M_{4.5}) X-ray induced Auger spectra for the Cu-ZnO catalysts reduced at 250°C for 2 h in an atmospheric H₂ stream (ca. 500 ml min⁻¹ g-cat⁻¹) and for the catalysts subsequently reoxidized in air for 5 min at room temperature. The catalyst composition is shown by the CuO/ZnO ratio expressed as weight percent. Dashed lines indicate the background spectra due to ZnO.

に変化する。Cu⁺ と CuO の区別は、Cu2p 単位ではできないので、AES スペクトルを用いて行われる¹⁹⁾。

Fig. 3 に Cu(L₃M_{4.5}M_{4.5}) AES スペクトルを示した²⁰⁾。

Fig. 3 の 918.4 eV に運動エネルギー (KE) を持つ金属銅種による AES ピークの他に、916.7 eV にショルダーピークが CuO 含量 30% 以下の触媒で見いだされた。このピークは Cu⁺ 種の存在を示しており、Klier 等⁴⁾ の ZnO に固溶した Cu⁺ 種に対応するものと考えられる。しかし、その量は Table 2 の結果と比較するとかなり少ない。これは還元条件が異なること (Table 2; 2% H₂, Fig. 3: 100% H₂) に依るのであろう。5% H₂ で還元した場合 916.7 eV のピーク強度がかなり増大する¹⁷⁾。一方、Fleisch と Mievill²¹⁾ は、メタノール合成反応 (250°C, H₂/CO/CO₂=73/25/2, 2 気圧) 後 CuO-ZnO-Al₂O₃(43/47/10) 触媒の AES を測定し、Cu⁺ が見られないことを報告している。スペクトルのバックグラウンドの引き方に問題があるが、Fig. 3 の結果との差は銅含量及び還元条件の違いに依るものである。270°C 還元の Cu-Cr₂O₃ メタノール合成触媒では、

Cu(LMM) AES スペクトルの検討により Cu⁺ の存在が認められ CuCrO₂ の生成に帰属されている²²⁾。

最近、Cu 含量 1~10% の Cu-ZnO 触媒の詳細な XANES, EXAFS による検討により、還元活性化された触媒では、金属微粒子、金属銅クラスター、銅酸化物が存在し、銅酸化物は Cu₂O と ZnO に固溶した四面体構造の Cu⁺ からなることが明らかとなっている¹³⁾。Sankar 等¹²⁾ も同様な結果を EXAFS に基づき報告している。しかし、CuO 30% の触媒の場合には、EXAFS では金属銅しか見いだされていない^{11,23)}。

CuO 含量 35% 以下の触媒では、Fig. 3 に示したように水素還元後 918.7 eV にピークが見られ、純金属と同じ値を示す。Cu2p_{3/2} 単位についても同様である。しかし、CuO 含量 30% 以下の触媒では 918.4 eV にシフトし、さらに 10% 以下では 919.0 eV に新たなピークが出現した。このことは少なくとも 2 種類の金属銅種が Cu-ZnO には存在することを示唆している。Cu2p, Cu LMM 両単位の化学シフト ΔBE , ΔKE は真の化学シフト (ΔE) と緩和エネルギーシフト (ΔR) から成っている¹⁹⁾。(1), (2) 式を仮定すること²⁴⁾ により ΔE , ΔR を推定し、金属銅種の性質が検討されている^{18,20,24)}。但し、純金属の BE , KE を基準としている。

$$\Delta BE = \Delta E - \Delta R \quad (1)$$

$$\Delta KE = -\Delta E + 3 \Delta R \quad (2)$$

ΔE , ΔR の組成依存性を Fig. 4 に示した¹⁸⁾。 ΔR は

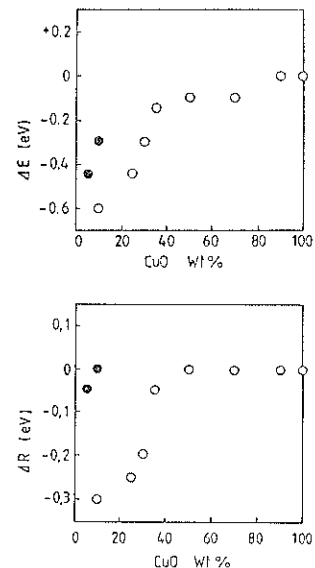


Fig. 4 Dependencies of initial-state chemical shift (ΔE) and relaxation energy shift (ΔR) on the catalyst composition: (○) copper metal particles and (●) two-dimensional copper metal species.

Table 3 Structural parameters at various temperatures obtained for the reduced 30 mol% Cu/ZnO catalyst prepared by coprecipitation as well as by impregnation.

Material	Bond	Temp. (°C)	N	R^a (Å)	σ^b (Å)
Impregnation	Cu-Cu	RT	11.8	2.51 ₀	0.09 ₉
	Cu-Cu	100	12.6	2.50 ₃	0.11 ₀
	Cu-Cu	200	11.7	2.49 ₁	0.11 ₉
	Cu-Cu	300	11.7	2.47 ₄	0.12 ₇
Coprecipitation	Cu-O	RT	1.6	1.75 ₉	0.05 ₇
	Cu-O	100	1.1	1.78 ₉	0.05 ₇
	Cu-O	120	1.3	1.75 ₆	0.06 ₉
	Cu-O	135	1.6	1.76 ₅	0.07 ₂
	Cu-Cu	RT	5.2	2.48 ₅	0.10 ₇
	Cu-Cu	100	5.4	2.47 ₄	0.10 ₅
	Cu-Cu	120	5.9	2.47 ₇	0.09 ₉
	Cu-Cu	135	8.4	2.47 ₆	0.10 ₂
	Cu-Cu	155	10.8	2.46 ₈	0.10 ₇
	Cu-Cu	200	9.7	2.47 ₄	0.10 ₉
	Cu-Cu	220	10.6	2.46 ₁	0.11 ₅

^{a)} Bond distance. ^{b)} Debye-Waller factor.

CuO 量 30% 以下で急に減少し始めるが、これは金属粒子径の減少に伴うスクリーニング効果の減少による^{19,25)}。また、銅金属粒子の ΔE 変化から、粒径の減少と共に電子密度が増大することが示唆されている ($\Delta E < 0$)。この電子密度の増大は Cu^+ の固溶により生成した ZnO 不純物単位からの電子供与によるものである。

919.0 eV に AES ピークを持つ金属銅種の緩和エネルギーはバルク金属と同様大きく ($\Delta E = 0$)、しかも電子密度は高い。この銅種は ZnO 格子表面とエピタキシー関係にある二次元金属銅種と帰属された^{18,20)}。実際、Mehta 等²⁶⁾ により、Cu-ZnO 触媒で ZnO (10 $\bar{1}$ 0) 面上に銅金属が Cu (211) 面を接して結晶成長していることが電子線回折により明らかにされ、ZnO (10 $\bar{1}$ 0) と Cu (211) がエピタキシーの関係にあることを示している。また ZnO (0001) 面と Cu (111) 面もエピタキシーの関係にあると推定される¹⁸⁾。

酸素に対する反応性が通常の金属微粒子と二次元金属銅種では大きく異なる^{18,20)}。Fig. 3 に示すように、二次元金属銅種は、金属微粒子に比較し速やかに酸化され Cu^+ が生成する。また CuO 含量の少ない触媒ほど酸化され易いのは二次元金属銅種の存在と金属粒子径が小さいことによる。

含浸法により調製した CuO/ZnO 触媒の還元により生成する金属銅の XPS スペクトルの特徴は、バルク金

属と同一であり、ZnO との電子的相互作用も見いだされない^{18,27)}。共沈法触媒における還元銅と ZnO の相互作用の発現は CuO-ZnO 複合酸化物における CuO と ZnO の相互作用によることを示唆している。

Tohji 等²⁷⁾は、200°C、2時間還元した Cu-ZnO (Cu; 30 mol%) 触媒の EXAFS を水素気流中、種々の温度で測定し Table 3 の結果を得た。135°C 以下では Cu-O 結合が見いだされその配位数 N はほぼ 1 である。しかも、Cu-Cu 配位数は 5-9 でバルク金属の 12 と比較して小さい。しかし、150°C 以上では Cu-O 結合は見られず、Cu-Cu 配位数も増大し 10-11 となる。以上の結果から 135°C 以上の低温では二次元金属銅種が生成し、それ以上の温度では水素中で金属微粒子へと相転移すると推定されている。しかし、含浸法で調製された Cu/ZnO 触媒では、金属銅粒子に対応する EXAFS スペクトルしか得られなかった。

以上まとめると、CuO-ZnO 複合酸化物、Cu-ZnO 触媒の表面状態の比較より、定性的には両者の間には Fig. 5 の対応があると考えられる。

最近、(10 $\bar{1}$ 0), (0001), (000 $\bar{1}$) ZnO 面上に蒸着された金属銅系が、Cu-ZnO 系触媒のモデルとして表面科学的に LEED, XPS 等を用いて検討され始めている²⁸⁾。室温では単分子層以下の銅量の場合、いずれの ZnO 面でも二次元金属銅種が生成する。(0001) 面 (Zn²⁺ 面) 上の銅は温度を 250, 400°C と上げていくとシンタリングを起こし、三次元銅粒子が生成するが、(000 $\bar{1}$) 面 (O²⁻ 面) では 250°C までは単分子層が安定である。(10 $\bar{1}$ 0) 面は中間的な安定性を示す。酸素分子との反応性も同様な序列となることが明らかとなっている。さらに、Cu/(0001), Cu/(10 $\bar{1}$ 0) 面では、CO の吸着熱は 15-16 kcal/mol であり、金属銅と同じであるが Cu/(000 $\bar{1}$) では

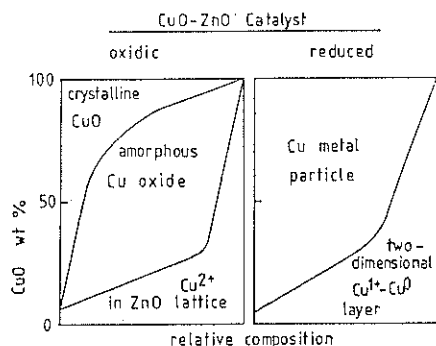


Fig. 5 Schematic drawings of the relative compositions of the surface copper species in the calcined (oxidic) and reduced CuO-ZnO catalysts prepared by coprecipitation as a function of the catalyst composition.

<12 kcal/mol と小さい。酸素中でアニールして生成した $\text{Cu}^+/(0001)$ では、 CO の吸着熱は 21 kcal/mol となることが明らかとなっている。モデル触媒でのこれらの結果は、実際の Cu-ZnO 系触媒の挙動と非常によく似ており、さらにメタノール合成反応活性種を明らかにする上でよい手掛かりを与えてくれる。Rodriguez と Campbell²⁹⁾ はモデル触媒系について INDO 法を用いて理論的に Cu-ZnO 系触媒を検討している。計算によると ZnO に固溶した Cu^+ は電子的には Cu^{2+} に近いことを示唆している。

4. メタノール合成と反応活性銅種

以上述べてきたように、還元活性化された Cu-ZnO 触媒には種々の銅種が存在する。しかし、それぞれの銅種、 ZnO がメタノール合成反応といかに係わり、顕著な協働効果を発現するかは、いまだ明らかではない。銅種のみに注目しても Cu^0 , Cu^+ いずれが活性サイトを形成するかは議論的である^{2,5)}。Klier 等⁴⁾ は ZnO に固溶した Cu^+ 量と活性間に対応関係があること (Table 1 と 2), 合成ガスに CO_2 , H_2O , O_2 を添加すると活性が大きく上昇することより活性サイトは Cu^+ であり CO の活性化に関与する (“不可逆吸着” CO) と提案している。 CO_2 を含まない合成ガスでは触媒の劣化が激しいことを考慮すると、 CO_2 等の添加物は還元された銅を再酸化するのに有効であると考えられる。Okamoto 等は Cu^+ -二次元金属銅種がメタノール合成活性発現と関係していると推定している^{18,20)}。また、メタノール合成反応速度は Cu^0/Cu^+ の redox を考慮した反応機構を仮定することにより説明できるとされている^{2,15,30)}。実際 CO_2 による Cu^0 の Cu^+ への再酸化は AES によって確認された¹⁷⁾。また、Chinchen と Waugh³¹⁾ は $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 触媒で合成反応後表面酸素量が増大することから Cu^+ の関与を示唆している。さらに Apai 等²²⁾ は $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3$ 触媒において AES から求められた Cu^+ 量と合成活性が比例関係にあることを報告している。

一方 N_2O や O_2 吸着により求められた金属銅表面積とメタノール合成活性間に平行関係が見いだされること^{9,22)}、ラネー銅触媒 (Cu : 75-90%, Al : 4-8%, Zn : 5.7-15%) が高活性を示すこと³³⁾、合成反応後 AES により Cu^+ が認められないこと²¹⁾ より金属銅が銅の活性状態であると推定されている。 CO_2 の水素化により選択的にメタノールが生成すること³⁴⁾ から、 CO_2 は銅の redox²⁾ だけでなくメタノール合成反応の中間体であるギ酸イオン³⁵⁻³⁸⁾ の生成に関与していることも無視できないであろう³⁷⁾。

以上、 Cu^+ 説と Cu^0 説があり現在明確な結論は得られていない。合成反応中、 CO_2 の存在で容易に再酸化され得る二次元金属銅種や金属銅微粒子は Cu^0/Cu^+ のダイナミックな平衡に関与している可能性も高い³⁶⁾。さらに、Table 3 の EXAFS の結果²⁷⁾ も示唆しているように、金属銅種の形態も反応条件に大きく依存する可能性もある。反応条件に近い in-situ IR スペクトルの測定により反応機構は次第に明らかになりつつある³⁸⁾。in situ EXAFS, 拡散反射紫外スペクトル等による反応中の銅の状態も有効な情報を与えるであろう。

5. おわりに

現在 Cu-ZnO 触媒のメタノール合成反応における強い協働効果を十分に明らかにするには到っていない。 Cu と ZnO の複合化により Cu^+ の安定化、二次元金属銅種、銅金属微粒子など新たに表面銅種の生成、 ZnO による電子的効果が明らかとなった。しかし、協働効果は、触媒を反応と切り離して理解できるものではない。ラネー銅触媒も少量でも Zn を含まないと活性は低い。 Cu-ZnO 触媒の協働効果も銅と ZnO の二元機能的 (例えば、銅による CO の活性化、 ZnO による水素の活性化) 作用を最高ならしめる反応場の提供にあるとも考えられる。種々の in situ 分光法による反応条件下の触媒表面、吸着種のダイナミックな、しかも総合的な把握が必要であろう。

文 献

- 1) G. Natta, U. Colombo and I. Pasquon: "Catalysis", Vol. 5 (Reinhold, 1957) p. 131
- 2) G. C. Chinchen, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer, K. C. Waugh: Appl. Catal. **36**, 1 (1988).
- 3) D. S. Newsome: Catal. Rev. **21**, 275 (1980).
- 4) K. Klier: Adv. Catal. **31**, 243 (1982).
- 5) G. Ghiotti and F. Boccuzzi: Catal. Rev. **29**, 151 (1987).
- 6) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons and B. P. Bulko: J. Catal. **56**, 407 (1979).
- 7) Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka and S. Teranishi: J. Phys. Chem. **87**, 3740 (1983).
- 8) F. Garbassi and G. Petrini: J. Catal. **90**, 106 (1984).
- 9) G. Petrini, F. Montino, A. Bossi and F. Garbassi: "Preparation of Catalysts III" (Elsevier, 1983) p. 735.
- 10) M. Oku and K. Hirokawa: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **10**, 103 (1977).
- 11) B. S. Clausen, B. Lengeler and B. S. Rasmussen: J. Phys. Chem. **89**, 2319 (1985). B. S. Clausen, B. Lengeler, B. S. Rasmussen, W. Nieman and H. Topsøe: J. Phys. (Paris), **C8**,

- 237 (1986).
- 12) G. Sankar, S. Vasudevan and C.N. R. Rao: *J. Chem. Phys.* **85**, 2291 (1986).
 - 13) L.-S. Kau, K.O. Hodgson and E.I. Solomon: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7103 (1989).
 - 14) J.B. Bulko, R.G. Herman, K. Klier and G.W. Simmons: *J. Phys. Chem.* **83**, 3118 (1979).
 - 15) K. Klier: *Appl. Surf. Sci.* **19**, 267 (1984).
 - 16) D.L. Roberts and G.L. Griffin: *Appl. Surf. Sci.* **19**, 298 (1984).
 - 17) Y. Okamoto, Y. Konishi, K. Fukino, T. Imanaka and S. Teranishi: "Proc. 8th Intern. Congr. Catal." (Verlag Chemie, 1984) Vol. 5, p. 159.
岡本康昭, 小西由高, 今中利信, 寺西士一郎: 触媒 **26**, 97 (1984).
 - 18) Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka and S. Teranishi: *J. Phys. Chem.* **87**, 3747 (1983).
 - 19) 岡本康昭: 触媒 **27**, 36, 205 (1985).
 - 20) Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka and S. Teranishi: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1405 (1982).
 - 21) T.H. Fleisch and R.L. Mieville: *J. Catal.* **90**, 165 (1984).
 - 22) G. Apai, J.R. Monnier and M.J. Hanrahan: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 212 (1984).
 - 23) G. Vlaic, J.C. Bart, W. Cavigiolo, B. Pianzola and S. Mobilio: *J. Catal.* **96**, 314 (1985).
 - 24) M.K. Bahl, S.C. Tsai and Y.W. Chung: *Phys. Rev.* **B21**, 1344 (1980).
 - 25) M.G. Mason: *Phys. Rev.* **B27**, 748 (1983).
 - 26) S. Meththa, G.W. Simmons, K. Klier and R.G. Herman: *J. Catal.* **57**, 339 (1979).
 - 27) K. Tohji, Y. Udagawa, T. Mizushima and A. Ueno: *J. Phys. Chem.* **89**, 5671 (1985).
 - 28) S.V. Didziulis, K. Butcher, S.L. Cohen and E.I. Solomon: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7110 (1989).
 - 29) J.A. Rodriguez and C.T. Campbell: *J. Phys. Chem.* **91**, 6648 (1987).
 - 30) M.A. McNeil, C.J. Schack and R.C. Rinker: *Appl. Catal.* **50**, 265 (1989).
 - 31) G.C. Chinchin and K.C. Waugh: *J. Catal.* **97**, 280 (1986).
 - 32) S.P.S. Andrew: Post Congr. Symp. 7th Intern. Congr. Catal. (1980) paper 12.
 - 33) J.B. Friedrich, M.S. Wainwright and D.J. Young: *J. Catal.* **80**, 1, 14 (1983).
 - 34) H. Baussart, R. Delobel, M. Le Bras, D. Le Maguer and J. Leroy: *Appl. Catal.* **14**, 381 (1985).
 - 35) B. Dennise and R.P.A. Sneedsen: *Appl. Catal.* **28**, 235 (1986).
 - 36) G.A. Vedage, R. Pitchai, R.G. Herman and K. Klier: "Proc. 8th Intern. Congr. Catal." (Verlag Chemie, 1984) Vol. 2, p. 47.
 - 37) Y. Amenomiya and T. Tagawa: "Proc. 8th Intern. Congr. Catal." (Verlag Chemie, 1984) Vol. 2, p. 557.
 - 38) J.F. Edwards and G.L. Schrader: *J. Phys. Chem.* **88**, 5620 (1984). J.F. Edwards and G. L. Schrader: *J. Catal.* **94**, 175 (1985).