

## **Operando XAFS による金属交換ゼオライトのアンモニア脱硝機構解析 Operando XAFS Analysis for NH<sub>3</sub>-SCR (Selective Catalytic Reduction) Reactions over Metal-Exchanged Zeolite Catalysts**

鳥屋尾 隆<sup>a</sup>, 前野 禅<sup>a</sup>, 清水 研一<sup>a</sup>, 堀 恵悟<sup>b</sup>  
Takashi Toyao<sup>a</sup>, Zen Maeno<sup>a</sup>, Kenichi Shimizu<sup>a</sup>, Keigo Hori<sup>b</sup>

<sup>a</sup>北海道大学 触媒科学研究所, <sup>b</sup>株式会社キャタラー  
<sup>a</sup>Hokkaido University, Institute for Catalysis, <sup>b</sup>Cataler Corporation

アンモニア脱硝(NH<sub>3</sub>-SCR)反応に有効な Cu イオン交換ゼオライト触媒(Cu-CHA)とモデルガスとの反応性を *operando* XAFS 測定により調査した。Cu-CHA 上での NH<sub>3</sub>-SCR 反応は、NO+NH<sub>3</sub> による Cu<sup>2+</sup>から Cu<sup>+</sup>への還元、O<sub>2</sub> による Cu<sup>+</sup>から Cu<sup>2+</sup>への再酸化を通して進行することを明らかにした。

**キーワード：** *operando* XAFS、触媒化学、自動車排ガス触媒、Cu ゼオライト

### **背景と研究目的：**

ディーゼル自動車や工場から排出される NO<sub>x</sub> を低減するシステムとして、Cu イオン交換ゼオライトを触媒として用いた NH<sub>3</sub>-SCR (Selective Catalytic Reduction) が広く普及している。特に近年は自動車排ガス規制の強化から、低温域での触媒活性の向上が強く望まれている。実用触媒としては小細孔の CHA 型ゼオライトに Cu をイオン交換した Cu-CHA が使用されているが、その活性・耐久性は十分でなく、新規 NH<sub>3</sub>-SCR 触媒の開発が望まれている。新規触媒の合理的な設計・開発には反応機構の解明が必須であるが、未だ不明点が多い。本実験課題では、触媒動作環境下で Cu の状態を直接観察できる *operando* XAFS を駆使し、Cu-CHA 上での NH<sub>3</sub>-SCR 反応機構を調査した。

### **実験：**

Cu 導入量を調節した 2 種類の Cu-CHA (Cu = 0.2 or 2.0 wt%) は、アンモニウム型 CHA ゼオライト (Si/Al = 14) と硝酸銅水溶液を用いてイオン交換法で調製した (500°C 焼成)。

Cu K 殻の *operando* XAFS 測定は SPring-8 の産業用ビームライン BL14B2 において Si (111) 分光結晶を用いて透過法により行った。XAFS 測定用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し測定を行った。出口ガスの分析には質量分析装置 (BELMass, MicrotracBEL Corp.) を用いた。XANES スペクトル解析には、Athena (Demeter 0.9.26) を使用した。

### **結果および考察：**

Cu2.0-CHA について、100–500°C の各温度における NH<sub>3</sub>-SCR 反応中の Cu K-edge XANES 測定を行った (Figure 1 (a))。200°C より高温側では Cu<sup>+</sup>に由来する吸収ピーク (8982.8 eV) が強く観測された。Figure 1 (b) に示した 4 種類の参照試料を用いて XANES スペクトルの線形結合フィッティングを行った。Figure 1 (c) に 200°C における XANES スペクトルの線形結合フィッティング結果を示す。また、各温度におけるスペクトルに対しても同様の解析を行った (Figure 1 (d))。NO 転化活性をほとんど示さない 100-150°C の低温領域では、NH<sub>3</sub> が配位した Cu<sup>2+</sup>種および水が配位した Cu<sup>2+</sup>種が存在しており、大部分の Cu 種が Cu<sup>2+</sup>で存在していることが明らかになった。一方、高い NO 転化活性を示す高温域では Cu<sup>+</sup>種の割合が増えることが分かった。

Figure 2 に Cu<sup>+</sup>種の再酸化過程における XANES スペクトルを示す。Cu の導入量が多い Cu2.0-CHA 触媒上において、より効率よく Cu<sup>+</sup>種の O<sub>2</sub> による再酸化が進行することが分かった。DFT 計算を用いた検討から、Cu 密度を高めることで中間体の Cu テトラマーの形成が容易になることが分かっており、本 XAFS 実験における結果とよく一致する。Cu のイオン交換率を上げることで触媒活性を向上させることができるという重要な知見を得た。

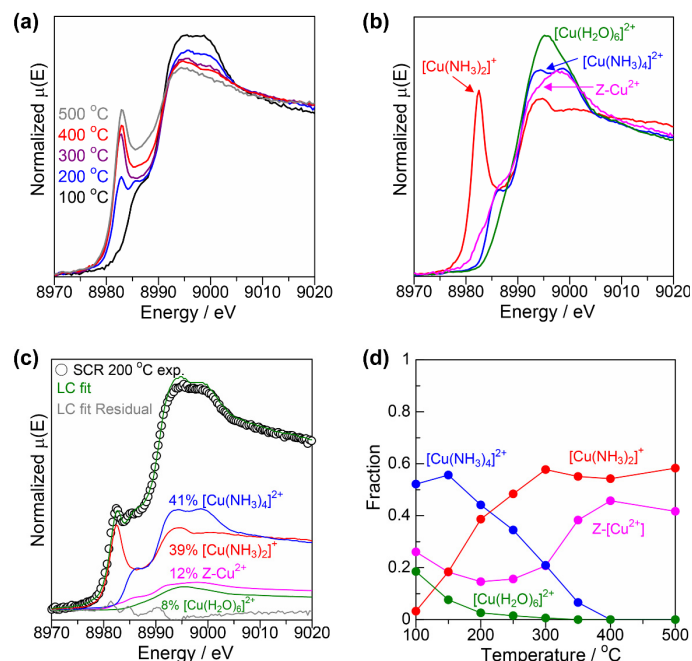


Figure 1. Cu K-edge XANES spectra of (a) Cu2.0-CHA under NH<sub>3</sub>-SCR reaction conditions at various temperatures, (b) standard compounds, and (c) Linear combination fitting analysis at 200°C; (d) proportion of each Cu species at different reaction temperatures. NH<sub>3</sub>-SCR reaction conditions: 1000 ppm NH<sub>3</sub>, 1000 ppm NO, 10% O<sub>2</sub>, He balance (1000 mL min<sup>-1</sup>); catalyst weight = 7.6 mg. The spectra of the standard compounds were collected at room temperature except that the framework-interacting Z-Cu(II) species was obtained at 200°C.

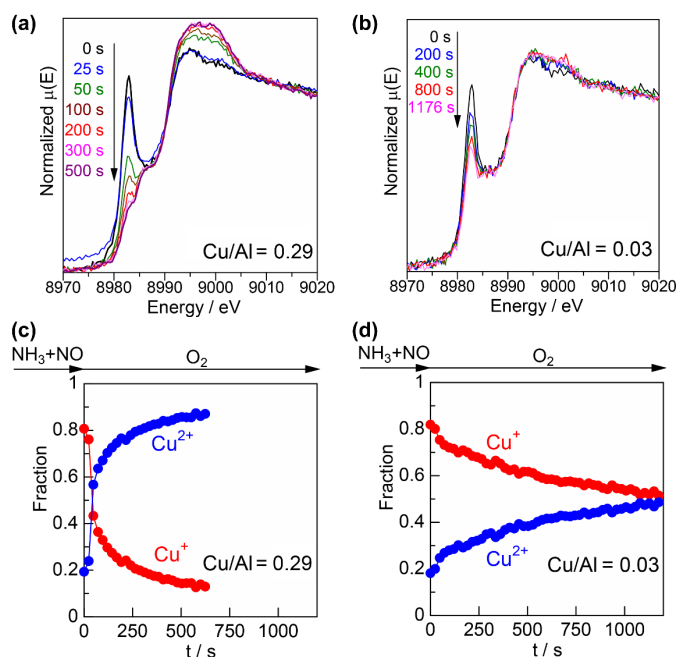


Figure 2. Time-dependence of XANES spectra of (a) Cu2.0-CHA and (b) Cu0.2-CHA, pre-reduced by 0.1%NH<sub>3</sub>/0.1%NO/He, during the reoxidation half cycle (under 10% O<sub>2</sub>) at 200°C. Fractions of Cu(II) and Cu(I) in (c) Cu2.0-CHA, and (d) Cu0.2-CHA as a function of the reoxidation time. Flow rate = 1000 mL min<sup>-1</sup>; sample weight = 7.6 mg (Cu2.0-CHA), 89.9 mg (Cu0.2-CHA).

#### 今後の課題：

今回得られた知見を元に、Cu-CHA 上での NH<sub>3</sub>-SCR 反応機構をさらに詳細に解明し、より優れた排ガス触媒の設計指針に反映する。