



低温 NH₃-SCR を可能とする Cu イオンダイナミクスの in-situ XAFS 解析

織田 晃, 近藤 宙暉, 青野 康志郎, 村田 直哉
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード： Cu, ゼオライト, NH₃-SCR

1. 背景と研究目的

ディーゼル車から排出される NO_x は, Cu 担持ゼオライト触媒によって高効率で分解される. 分解触媒過程は, Cu²⁺ の Cu⁺ への還元を伴う NO_x 分解プロセスと Cu⁺ から Cu²⁺ への再酸化を伴う NO_x 分解プロセスから成ると提案されているが,^[1] それらの詳細なメカニズムは明らかとなっていない. 特に Cu の再酸化過程についての分光学的知見はほとんど得られていない. 最近, 申請者は, 再酸化過程における重要反応中間体としての架橋酸素種, (H₃N)₂-CuO₂-Cu-(NH₃)₂ 種, を in situ UV-Vis 分光により捉えることに成功した.^[2] 更に, 0.014 Cu / 1000 Å³ ゼオライト空間内でさえダイマー中間体の生成を確認しており, NH₃-SCR 過程において Cu イオン拡散の寄与が極めて大きいことを実証した. 本研究では, Cu イオン拡散機構に関する構造的知見を得るため, Cu イオン拡散過程について in situ XAFS 測定を行った.

2. 実験内容

液相イオン交換法を用いて Cu イオン交換 AEI ゼオライトを調製した (以下, CuAEI と称する). Cu イオン密度は 0.014 Cu / 1000 Å³ であった. このような希薄 Cu イオン交換ゼオライト上では Cu イオン拡散が NH₃-SCR 反応律速となることが報告されており, Cu イオン拡散過程を分光学的にトレースできる可能性が高い. この試料について Cu K 吸収端 XAFS 測定を行った. 約 12 mg の粉末試料を 10 Φ のペレットに成型し, 蛍光法で測定を行った.

3. 結果および考察

Cu(I)→Cu(II)酸化過程をトレースするために, まず, 活性点としての Cu(I)サイトの単離を試みた. 焼成後, 1000 ppm NO-1000 ppm NH₃ 混合ガスを作用させたときの XANES 変化を Fig. 1A に示す. 反応が進行するにつれ, 8995-9000 eV 付近のピーク強度が減少し, 8983 eV のピークの成長が観測された. これはイオン交換 Cu(II)サイトが直線構造を有する [Cu(I)-(NH₃)₂]⁺サイトに還元されたことを意味する.^[2] 次に, [Cu(I)-(NH₃)₂]⁺サイトに O₂ ガスをさらし, 酸化過程をトレースした (Fig. 1B). [Cu(I)-(NH₃)₂]⁺サイトに由来する 8983 eV のピークが 240 秒以内で完全に消失し, 8995-9000 eV 付近の強度増加が観測された. これは, Cu(I)→Cu(II)酸化が進行したことを意味する. 当研究室で行った UV-Vis 分光を用いた予備実験では, 酸化反応開始後 300 秒近傍から中間体の生成が観測されはじめるが, 本実験ではそのようなスペクトルの変化は観測されなかった. これは中間体の構造情報が他の Cu(II)種の情報に埋もれてしまったことを示唆している.

4. 参考文献

1. C. Paolucci et al., *Science* **357**, 898 (2017).
2. A. Oda et al., *ACS Catal.* **10**, 12333 (2020).

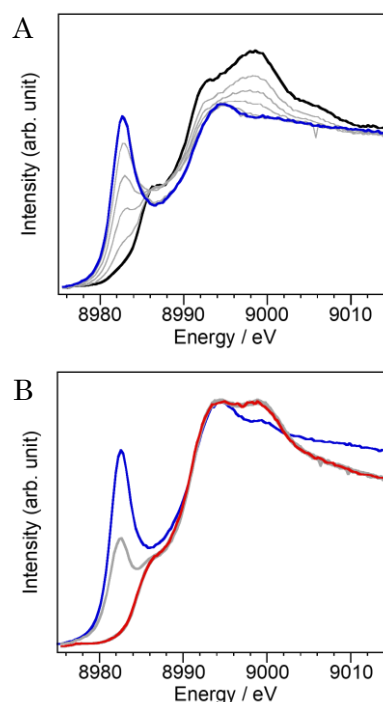


Fig. 1. (A) Cu(II)→Cu(I)還元過程 (B) Cu(I)→Cu(II)酸化過程における XANES 変化. 210 秒間隔で測定を行った. 赤色は始状態, 青色は終状態, 灰色はその過渡状態を示している.