



## 安定小分子の固定を可能とする 貴金属単原子サイトの局所構造解析

織田晃, 鷲山祥平, 小川和佳  
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：Pd イオン交換ゼオライト, PNA

### 1. 背景と研究目的

昨今の自動車排ガス排出規制の強化に伴い、低温における自動車排ガスの浄化システムの性能向上が強く求められている。ディーゼルエンジン車から排出される $\text{NO}_x$ は $\text{NH}_3$ を還元剤として用いる $\text{NH}_3$ -SCR触媒システムによって高効率で浄化される。しかし、その駆動温度は $200\text{--}500^\circ\text{C}$ 域に限定されるため、その温度域を下回る条件下(エンジン稼働直後など)における $\text{NO}_x$ 浄化が課題として残っている。そこで、そのような低温域では $\text{NO}_x$ を吸着し、 $\text{NH}_3$ -SCR触媒稼働温度域では $\text{NH}_3$ -SCR触媒システムへ $\text{NO}_x$ を放出する吸脱着材、即ちPassive  $\text{NO}_x$  adsorbers (PNA)が注目を浴びている。Pdイオン交換ゼオライトはPNAの代表的な材料の一つである。ゼオライト構造やPdイオンの状態、分布、組成などによって $\text{NO}_x$ 吸着・脱離量や吸脱着温度を制御できることが示唆されている。しかし、ゼオライトのミクロ・マクロ構造の制御は容易ではないため、Pdイオン交換ゼオライトの構造-PNA性能相関を正確に調べ、解き明かした例はない。我々の研究グループでは、異なる結晶構造・組成を有するゼオライトを精密設計・キャラクタリゼーションし、それらにPdイオン交換を施し、PNA性能を評価してきた。本研究では、Pd局所構造がPNA性能へ及ぼす影響を調べることを目的として、種々のPdイオン交換ゼオライトについてPd K端XAFS測定を行った。

### 2. 実験内容

0.5 wt%のPdを担持したAFX (Si/Al= 5.3), CHA (Si/Al= 11.9), CHA (Si/Al= 13), MFI (Si/Al= 18.5)を10% $\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合ガス流通下、 $600^\circ\text{C}$ で焼成することで種々のPdイオン交換ゼオライトを得た(以後、Pd-AFX-53, Pd-CHA-T119, Pd-CHA-TT13, Pd-MFI-T185と称する)。これらを10φのディスクに成形し、BL11S2のビームラインでPd K-edge XAFS測定を行った。XAFSスペクトルは蛍光法で収集し、モノクロメーターにはSi(311)を用いた。XAFSスペクトルの解析にはAthenaソフトウェアを用いた。

### 3. 結果および考察

Pd-AFX-53, Pd-CHA-119, Pd-CHA-T13, Pd-MFI-185のPd K-edge XANES, フーリエ変換EXAFS(FT-EXAFS)をFig. 1に示す。比較のために、あいちSR保有の参照試料(Pd-foil, PdO)の結果も併せて示す。Pd-AFX-53, Pd-CHA-T119, Pd-CHA-TT13, Pd-MFI-T185は同一のXANESスペクトルを与えた。ホワイトライン強度や吸収端位置がPdOと類似しており、各Pdイオン交換ゼオライトでは $\text{Pd}^{\text{II}}$ 状態として存在していると解釈できる。Pd-AFX-53, Pd-CHA-T119, Pd-CHA-TT13, Pd-MFI-T185のFT-EXAFSでは第一配位圏にPd-O後方散乱のみが観測された。Pd-foilやPdOとは異なり、第二配位圏ではほとんどピークが観測されなかったことから $\text{Pd}^{\text{II}}$ がゼオライト上で高分散していることを意味する。この結果は、各ゼオライト上でPdが原子状態でイオン交換されていると仮定することで説明される。

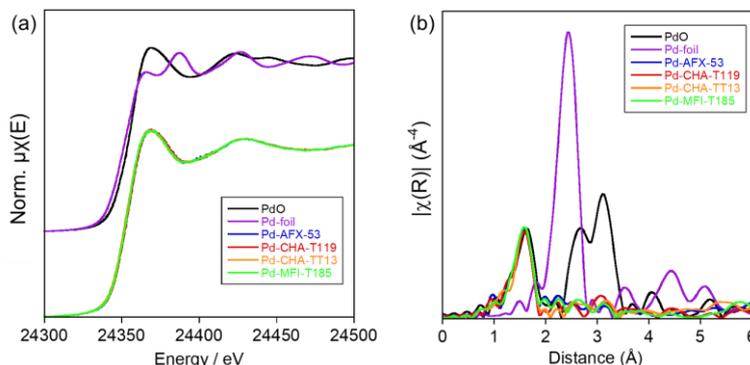


Fig. 1. Pd K-edge (a) XANES および (b) FT-EXAFS.