

## 《 解 説 》

## Cu-AFXゼオライト上でのアンモニア脱硝メカニズム

窪田博愛・鳥屋尾 隆・清水研一

NH<sub>3</sub>を還元剤とするNO<sub>x</sub>の選択還元反応(NH<sub>3</sub>-SCR)が大型ディーゼル車用尿素脱硝システムのコア技術として実用化されている。触媒化学分野における近年のホットトピックスは、Cu-CHA等の小細孔ゼオライトにCuをイオン交換させた触媒の高いNH<sub>3</sub>-SCR性能や高耐久性を理解するための基礎研究である。本稿では小細孔ゼオライト系Cu触媒の例としてCuイオン交換AFXゼオライト(Cu-AFX)を用いて、NH<sub>3</sub>-SCRの反応機構を各種*in situ*分光法によって研究した成果を述べる。本系は、Cu<sup>2+</sup>に配位したNH<sub>3</sub>がNOと反応して、Cu<sup>2+</sup>のCu<sup>+</sup>への還元に伴うN<sub>2</sub>とH<sup>+</sup>の生成(還元素過程)、Cu<sup>+</sup>とO<sub>2</sub>とH<sup>+</sup>からのCu<sup>2+</sup>と水の生成(再酸化素過程)の2段階の素過程を繰り返して進行する。活性種はCuイオンであり、ゼオライトの役割はCu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>イオン、および、中間生成物であるプロトンのイオン交換サイトを提供することであると結論した。

キーワード：NO<sub>x</sub>選択還元、ディーゼル脱硝、反応機構、銅イオン交換ゼオライト

## 1. はじめに

Cu-CHAを触媒に用いたNH<sub>3</sub>を還元剤とするNO<sub>x</sub>の選択還元反応(NH<sub>3</sub>-SCR)が大型ディーゼル車の脱硝システムに搭載されている<sup>1)</sup>。NH<sub>3</sub>-SCR用のCuゼオライト触媒の高いNH<sub>3</sub>-SCR性能を理解するためには、分子レベルでの反応機構の知見が必須である。Cuゼオライト上でのNH<sub>3</sub>-SCR機構の研究は40年以上の歴史<sup>2,3)</sup>があるが、最近のトピックスはCu-CHA等の小細孔ゼオライト触媒の利用<sup>4)</sup>と*in situ*分光を用いた活性種の動的挙動の直接観察<sup>5,6)</sup>である。Cuゼオライト上でのNH<sub>3</sub>-SCR反応機構に関する既報論文<sup>1-7)</sup>より、以下2点の結論が得られている。(1) Cuイオンが活性サイトである。(2) Cu<sup>2+</sup>からCu<sup>+</sup>への還元、Cu<sup>+</sup>からCu<sup>2+</sup>への再酸化のサイクルで触媒反応が進行する。Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>のredoxが特に重要視されているが、*in situ*分光法を用いた反応条件下でのCu種の酸化還元挙動を生成ガス分析とあわせて計測した例は少ない。また、NH<sub>3</sub>-SCR反応中(定常条件)と非定常条件(Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>のredox過渡

反応)でのCuの酸化状態の両面から反応機構を検討した例も少ない。従って、反応機構の詳細や律速段階に関する議論は意見が別れている。当グループは各種*in situ*分光法と計算科学を用いて小細孔ゼオライト系触媒によるNH<sub>3</sub>-SCRの反応機構を研究してきた<sup>8-11)</sup>。本解説では、小細孔ゼオライト1つであるAFX<sup>12)</sup>にCuイオンを交換した触媒(Cu-AFX)<sup>13,14)</sup>を例に、各種*in situ*分光法を用いたNH<sub>3</sub>-SCRの反応機構研究を紹介する。具体的には、X線吸収分光、紫外可視分光(UV-vis)、赤外分光(IR)の測定を加熱ガス流通条件(*in situ*)で実施し、NH<sub>3</sub>-SCRの定常条件および各素過程(非定常条件)でのCuの酸化状態を測定した。非定常条件における吸着分子、生成ガスの時間変化の測定とあわせて、反応機構、Cuやゼオライトの役割、律速段階に関して考察する。

2. NH<sub>3</sub>-SCR反応中のCuの状態の定量解析

銅イオン交換ゼオライト触媒(Cu-AFX, Si/Al=5.3, Cu/Al=0.25)はCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いたイオン交換法により調製した(600℃焼成)。Cu K-edge XANES(透過法)はSPring-8のビームラインBL14B2にて測定した。100-400℃に加熱した*in situ*セル中に入れた触媒(3.8 mg)に反応ガス(NO, NH<sub>3</sub>=1000 ppm, O<sub>2</sub>=10%, He=balance, 1000 mL/min)を流通させて測定したスペクトルを図1Aに示す。一方で、構造既知

受理日：2020年12月4日

北海道大学触媒科学研究所

〒001-0021 北海道札幌市北区北21条西10丁目

E-mail: kshimizu@cat.hokudai.ac.jp

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

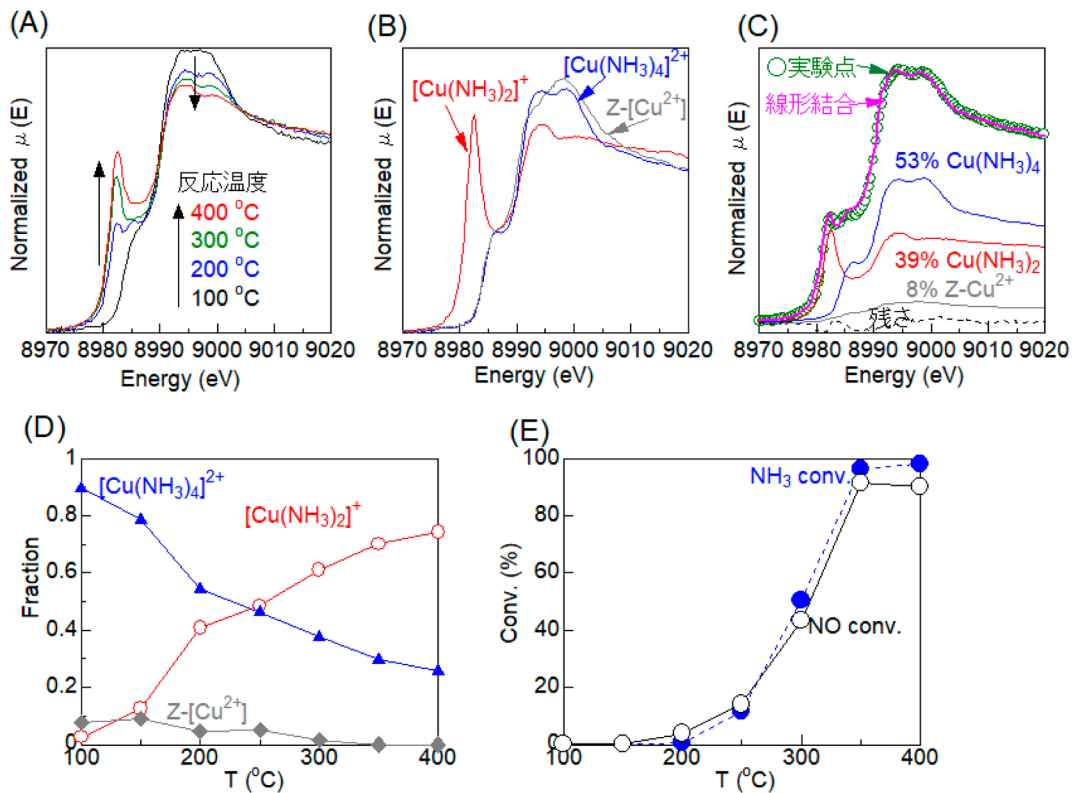


図1. (A) NH<sub>3</sub>-SCR反応中のCu-AFXの*in situ* XANES, (B) 標準物質のXANES, (C) 線形結合フィッティング例, (D) 各反応温度における各Cu種の割合, (E) XANES測定と同一条件のNH<sub>3</sub>-SCRにおける転化率

の参照試料を調製してXANESを測定した。図1B中の、Z-[Cu<sup>2+</sup>]は10% O<sub>2</sub>流通条件下(200°C)のCu-AFXのスペクトル(Z: zeolite framework), [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>は硫酸テトラアミン銅(II)水和物(0.614 g, 2.4×10<sup>-3</sup> mmol)の水溶液(50 mL)に10% NH<sub>3</sub>(aq)を0.15 mL滴下した溶液のスペクトル, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>は上記[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>溶液50 mLにヒドラジンを0.03 mL滴下した溶液のスペクトルである。NH<sub>3</sub>-SCR反応中(100–400°C)のCu-AFXの*in situ* XANESスペクトルは複数のCu錯体のスペクトルの重ね合わせであるため、構造既知の参照試料のXANESを用いた線形結合フィッティングにより各Cu錯体の割合を見積もった。線形結合フィッティングの例(図1C)に示すように、実験値はシミュレーション値とよく一致したことから、本解析で各Cu錯体の割合を定量的に見積もることができる。この解析により、各反応温度における各Cu種の割合が図1Dのように決定された。低温(100°C)では、97%のCuはCu<sup>2+</sup>種(Z-[Cu<sup>2+</sup>], [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>)であり、Cu<sup>+</sup>種

([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)の割合は3%であった。反応温度が高いほど、Cu<sup>+</sup>種の割合が増加(Cu<sup>2+</sup>種の割合が減少)し、250°CではCu<sup>+</sup>種とCu<sup>2+</sup>種が同程度の割合(約50%)に達する。300°C以上ではCu<sup>+</sup>種の方がCu<sup>2+</sup>種よりも多い。後述する反応機構を考慮すると、この結果は、低温(100°C)では[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>種のNOによる還元([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の生成)が律速であり、温度が高いほど、還元・再酸化の速度が拮抗し、300°C以上では[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の再酸化が律速であることを示している。但し、酸化還元型の触媒反応の定常状態の*in situ*分光の結果から速度論的な解釈を引き出すためには、酸素(10%)に対して希薄な反応物(NOとNH<sub>3</sub>は1000 ppm)の転化率にも注意する必要がある。同一条件で測定したNOとNH<sub>3</sub>の転化率を図1Eに示す。300°C以下のNOとNH<sub>3</sub>の転化率は60%以下であることから、図1Dに示すCu<sup>+</sup>種とCu<sup>2+</sup>種の割合は反応分子が十分供給されたNH<sub>3</sub>-SCR反応条件におけるCuの状態を反映している。350°C以上で[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の割合が温度に対して頭打ちの

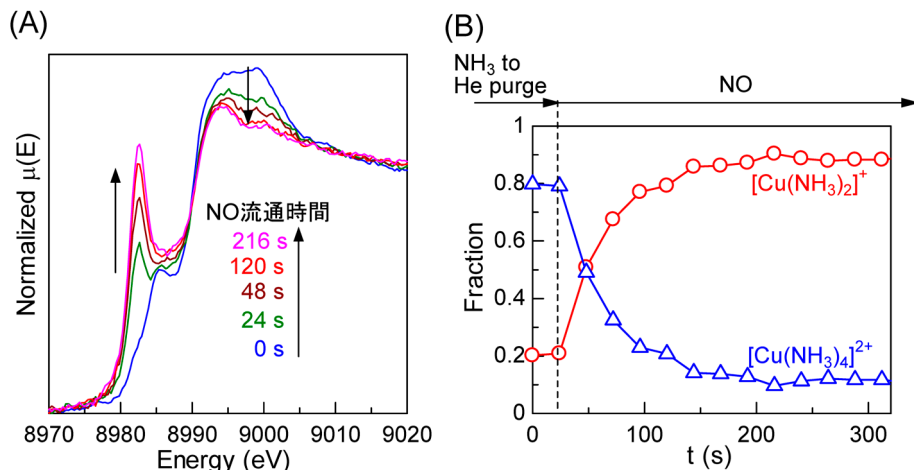


図2. (A) NH<sub>3</sub>吸着後のCu-AFXに0.1% NOを流通させた時(200℃)の *in situ* XANESの時間変化と, (B) その解析結果

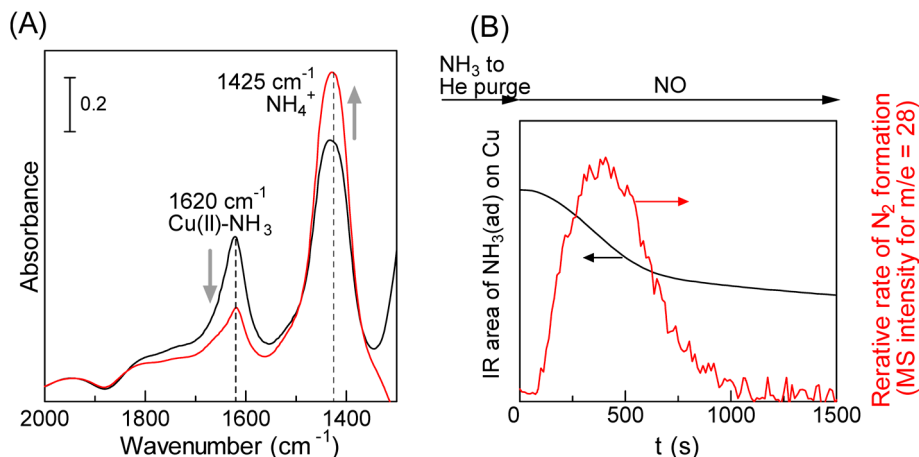


図3. (A) NH<sub>3</sub>吸着後のCu-AFXに0.1% NOを流通させた時(200℃)の *in situ* IRスペクトルの変化, (B) Cu上のNH<sub>3</sub>種のIR強度および出口の質量分析で計測したN<sub>2</sub>生成速度の経時変化

傾向を示すのは、NOとNH<sub>3</sub>の転化率が高すぎるため、つまり還元剤の濃度が希薄すぎるためである。

### 3. NH<sub>3</sub>-SCR反応の還元過程の観測

前章では、NH<sub>3</sub>-SCR反応中(定常状態)の *in situ* 分光の結果から還元過程(Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>)、酸化過程(Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup>)の相対的な速度の温度変化を考察した。次に、非酸素条件(200℃)において還元過程だけを過渡的に進行させた場合のCu種の酸化状態を各種 *in situ* 分光法により計測した。はじめに、酸化処理後のCu-AFXにNH<sub>3</sub>を吸着させた。その後、0.1% NOを流通させた時の *in situ* XANESの時間変化とその

解析結果を図2に示す。後述する *in situ* IRにより、NH<sub>3</sub>吸着後の試料にはCu<sup>2+</sup>に吸着したNH<sub>3</sub>が存在している。この試料にNOを流通させると、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>種の還元(Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>)が進行し、200 s後には80%以上のCu種が[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>種であった。

同様の操作を加熱、ガス流通条件での *in situ* IR(透過法)を用いて行った結果を図3に示す。Cu<sup>2+</sup>サイトに配位したNH<sub>3</sub>のピーク強度がNO流通によって低下した。IRセルを通過したガスの一部をT字の流路により質量分析器に採取し、気相生成物の同時分析を行った。Cu<sup>2+</sup>上のNH<sub>3</sub>のIRピーク強度の減少とほぼ同時期にN<sub>2</sub>生成が観測されたことが

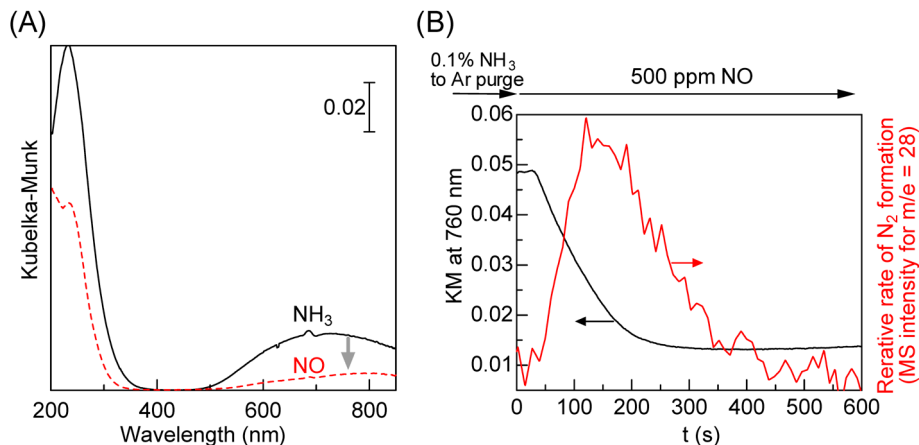


図4. (A) NH<sub>3</sub>吸着後のCu-AFXに0.1% NOを流通させた時(200℃)の *in situ* UV-vis スペクトルの変化と、(B) Cu<sup>2+</sup>種のd-dバンド(760 nm)強度および出口の質量分析で計測したN<sub>2</sub>生成速度の経時変化

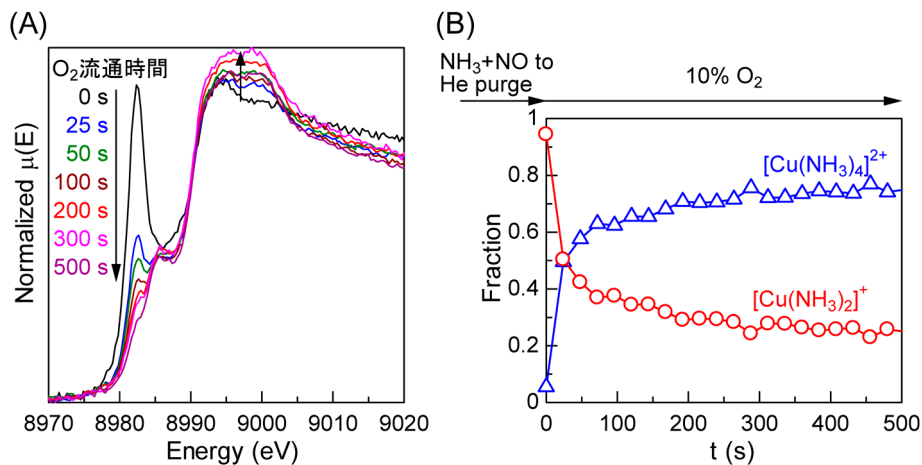


図5. (A) 0.1% NH<sub>3</sub>+0.1% NO 流通(200℃)後、10% O<sub>2</sub> 流通時(再酸化過程, 200℃)の *in situ* XANES の時間変化、(B) とその解析結果

ら、Cu<sup>2+</sup>上のNH<sub>3</sub>がNOと反応してN<sub>2</sub>が生成する経路が実験的に示された。一方、IRスペクトル(図3A)においてNOの導入に伴うNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(プロトン酸点上のNH<sub>3</sub>)のピーク強度が増加したことから、反応に伴いプロトン酸点が生じることが示唆された。

同様の操作を加熱、ガス流通条件での *in situ* UV-vis (拡散反射法)を用いて行った結果を図4に示す。酸化前処理後のCu-AFXの *in situ* UV-visにはCu<sup>2+</sup>イオンのd-d遷移に起因する760 nm付近の吸収が観測された。還元側の素過程を検討するために、200℃で触媒中のCu<sup>2+</sup>にNH<sub>3</sub>を吸着させた後、そのCu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub>錯体をNOと反応させた時のCu<sup>2+</sup>量(760 nm)のUV-

vis強度)とN<sub>2</sub>生成速度(質量分析)の時間変化を計測した結果を図4Bに示す。Cu<sup>2+</sup>の還元とN<sub>2</sub>生成が同時に観測された。以上、3種類の *in situ* 分光測定結果より、Cu<sup>2+</sup>に配位したNH<sub>3</sub>がNOと反応すると、Cu<sup>2+</sup>のCu<sup>+</sup>への還元に伴いN<sub>2</sub>とプロトン酸点が生成すること(還元素過程)が結論された。

#### 4. 再酸化素過程の観測

還元素過程により触媒中のCu<sup>2+</sup>がCu<sup>+</sup>となった後に、O<sub>2</sub>と反応してCu<sup>+</sup>がCu<sup>2+</sup>に再酸化される過程のXANESを200℃で測定した(図5)。Cu<sup>+</sup>種、Cu<sup>2+</sup>種の割合をO<sub>2</sub>流通時間に対してプロットした

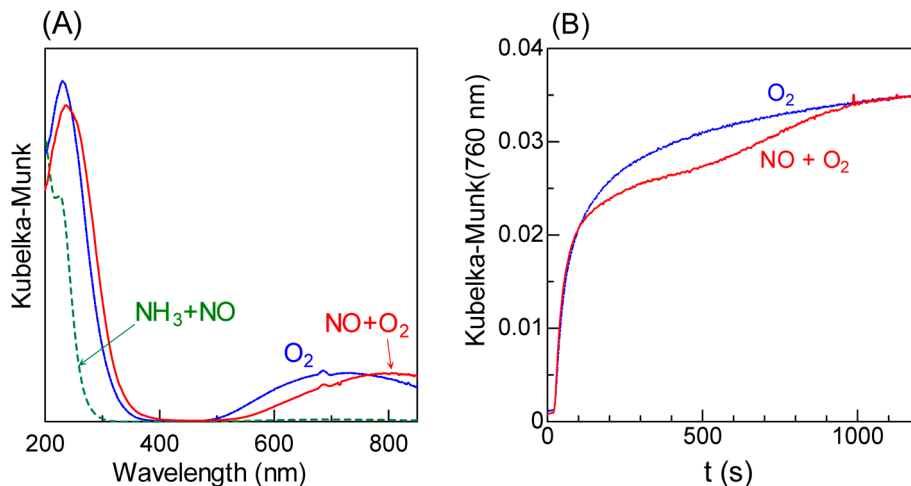


図6. (A) 0.1% NH<sub>3</sub>+0.1% NO流通(200℃)後, 10% O<sub>2</sub>または500 ppm NO+10% O<sub>2</sub>の流通時の *in situ* UV-vis スペクトル, (B) Cu<sup>2+</sup>種のd-dバンド(760 nm)強度の経時変化

ところ(図5B), 速やかにCu<sup>+</sup>種がCu<sup>2+</sup>種に再酸化されることが定量的に示された。2種類の酸化ガス(O<sub>2</sub>, NO+O<sub>2</sub>)を用いて同じ試験を *in situ* UV-vis で検討した(図6)。O<sub>2</sub>, NO+O<sub>2</sub>どちらの場合も, Cu<sup>+</sup>の再酸化に伴うCu<sup>2+</sup>のピーク強度の増加が観測され, 初期の傾き(初速度)は同程度であった。この結果は, NOは再酸化過程を促進せず, 酸素がCu<sup>+</sup>を酸化することを示唆する。なお, O<sub>2</sub>を用いた再酸化過程の気相生成物を質量分析器にて測定したところ, N<sub>2</sub>の生成は確認されず, 水のみが生成物として観測された。Cu<sup>+</sup>とO<sub>2</sub>とプロトンからCu<sup>2+</sup>と水が生成する再酸化素過程の詳細を議論するための実験結果は未だに不十分であるが, 理論計算によって比較的低い活性化エネルギーで本反応が進行することは確認している。

## 5. まとめ

以上の結果をまとめて, 図7にCu-AFX触媒上でのNH<sub>3</sub>-SCR機構を示す。Cu<sup>2+</sup>に配位したNH<sub>3</sub>がNOと反応してCu<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>が生成する還元素過程, Cu<sup>+</sup>とO<sub>2</sub>とH<sup>+</sup>からのCu<sup>2+</sup>と水が生成する再酸化素過程を繰り返してNH<sub>3</sub>-SCRが進行する。低温(100℃)では[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>種のNOによる還元([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の生成)が律速である。温度が高いほど, 還元・再酸化の速度が拮抗し, 300℃以上では[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の再酸化が律速である。Cu-CHA等の他のCuイオン交換ゼオライトでも同様の機構でNH<sub>3</sub>-SCRが進

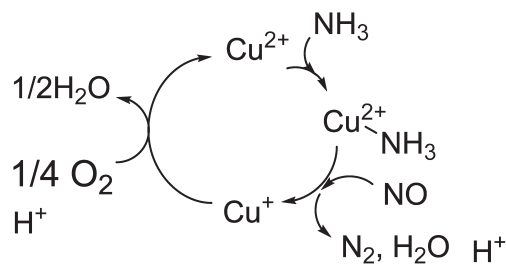


図7. Cu-AFX触媒上でのNH<sub>3</sub>-SCR機構

行する<sup>8,10</sup>). 活性種はCuイオンであり, ゼオライトの役割はCu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>イオン, および, 中間生成物であるプロトンのイオン交換サイトを提供することである。このゼオライトの役割は予想以上に単純と思われるかもしれないが, 高温でのCuの凝集やゼオライトの脱アルミニウムが起こりにくいゼオライトがCHAやAFX等の小細孔ゼオライトに限定されるゆえに, 実用NH<sub>3</sub>-SCR材料が限定されると考えると, ゼオライトは最も重要な役割の1つを担っているといえる。近年, MOF等の新規なカチオン交換材料が開発されてきたが, 高温でダイナミックに酸化状態を変える遷移金属イオンのホスト材料としてアルミノシリケートを超える材料は極めて少ない。今後も実用触媒の材料として利用されるものと考えられる。

## 参考文献

- 1) A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7371 (2015).
- 2) M. Mizumoto, N. Ymazoe, T. Seiyama, *J. Catal.*, **59**, 319 (1979).
- 3) T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima, *J. Catal.*, **148**, 427 (1994).
- 4) S. V. Priya, T. Ohnishi, Y. Shimada, Y. Kubota, T. Masuda, Y. Nakasaka, M. Matsukata, K. Itabashi, T. Okubo, T. Sano, N. Tsumoji, T. Yokoi, M. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 355 (2018).
- 5) C. Paolucci, I. Khurana, A. A. Parekh, S. Li, A. J. Shih, H. Li, J. R. Di Iorio, J. D. Albarracin-Caballero, A. Yezerets, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, R. Gounder, *Science*, **357**, 898 (2017).
- 6) K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, *Chem. Lett.*, **46**, 1390 (2017).
- 7) S. H. Krishna, C. B. Jones, J. T. Miller, F. H. Ribeiro, R. Gounder, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 5029 (2020).
- 8) C. Liu, H. Kubota, T. Amada, K. Kon, T. Toyao, Z. Maeno, K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, T. Tanigawa, N. Tsumoji, T. Sano, K. Shimizu, *Chem. Cat. Chem.*, **12**, 3050 (2020).
- 9) C. Liu, H. Kubota, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 3586 (2020).
- 10) H. Kubota, C. Liu, T. Amada, K. Kon, T. Toyao, Z. Maeno, K. Ueda, A. Satsuma, N. Tsumoji, T. Sano, K. Shimizu, *Catal. Today*, in press (DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.084)
- 11) H. Kubota, C. Liu, T. Toyao, Z. Maeno, M. Ogura, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, K. Shimizu, *ACS Catal.*, **10**, 2334 (2020).
- 12) N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, *Adv. Porous Mater.*, **4**, 219 (2016).
- 13) N. Martín, C. Paris, P. N. R. Vennestrøm, J. R. Thøgersen, M. Moliner, A. Corma, *Appl. Catal. B*, **217**, 125 (2017).
- 14) G. Shibata, W. Eijima, R. Koiwai, K. Shimizu, Y. Nakasaka, Y. Kobashi, Y. Kubota, M. Ogura, J. Kusaka, *Catal. Today*, **332**, 59 (2019).

---

## Mechanism of NH<sub>3</sub>-SCR by Cu-AFX Zeolites

Hiroe Kubota, Takashi Toyao and Ken-ichi Shimizu

Institute for Catalysis, Hokkaido University

The selective reduction reaction of NO<sub>x</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) using NH<sub>3</sub> as a reducing agent has been commercialized as a core technology of a urea-SCR system for diesel vehicles. A recent hot topic in heterogeneous catalysis is fundamental research for understanding the high NH<sub>3</sub>-SCR performance and high durability of Cu ion-exchanged small pore zeolites such as Cu-CHA. This paper describes our recent results on the mechanism of NH<sub>3</sub>-SCR over Cu ion-exchanged AFX zeolite (Cu-AFX) studied by using various in situ spectroscopic methods. It is concluded that Cu<sup>2+</sup>-NH<sub>3</sub> complexes react with NO to produce N<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> and Cu<sup>+</sup> (reduction half cycle), and subsequent reaction of Cu<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> with O<sub>2</sub> to yield water and Cu<sup>2+</sup> (oxidation half cycle). The active species are Cu ions and the role of zeolites is simply to provide ion exchange sites for Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> ions and proton.

Key words: selective reduction of NO<sub>x</sub>, diesel de-NO<sub>x</sub>, reaction mechanism, copper ion exchanged zeolites

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.