

# XAFSと他の手法を併用した触媒作用機構研究 : 排ガス浄化、水素化、アルカン脱水素を例に

(北海道大) 清水 研一

## 内容

1. 三元触媒: 担体(La)とPdの界面協働作用
2. NH<sub>3</sub>-SCR用Cu-CHA: 還元・再酸化素過程のoperando分光研究
3. リーンNO<sub>x</sub>吸着剤(Pd-CHA): NOによるバルクPdの原子状分散
4. SCR用Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 雰囲気変動によるAgの可逆的凝集・再分散
5. In-zeolite: 金属ヒドリドを活性種とするアルカン脱水素機構

## 謝辞

鳥屋尾 隆 助教

前野 禅 特任講師

Chong Liu (JSPS-PD)

Yuan Jing (D1)

安村 駿作 (D1)

窪田 博愛 (D1)

PdLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

PdCHA, 脱水素

DFT

PdLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

PdCHA, 脱水素

CuCHA, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 自己紹介

2000年 名古屋大学・工・博士 @服部 忠 研究室

2000年 新潟大学・工・助手 @北山 淑江 研究室

2004年 名古屋大学・工・助教 @薩摩 篤 研究室

2010年 北大・触媒センター・准教授@独立

2015年 北大・触媒科学研究所・教授



## 謝辞

### 分光の先生

名大

京大

JASRI

工学院大

京大

薩摩 篤先生

吉田 寿雄先生

本間 徹生様

加藤 和男様

奥村 和先生

朝倉 博行先生

▪▪ operando IR, UV-vis

▪▪ 普通のXAFS

▪▪ in situ XAFS

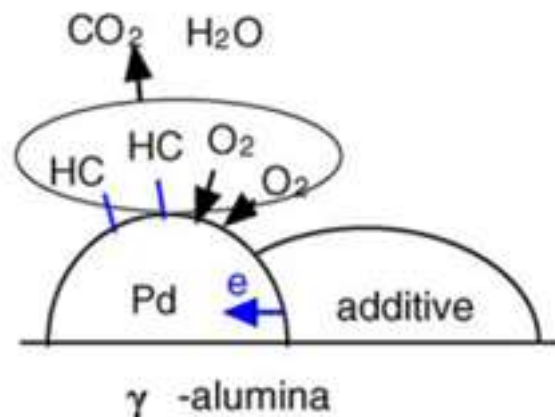
▪▪ operando XAFS

# 1. Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for TWC

Laは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結防止剤

三元触媒活性に対する効果は？

Pd catalyst with additive (La)

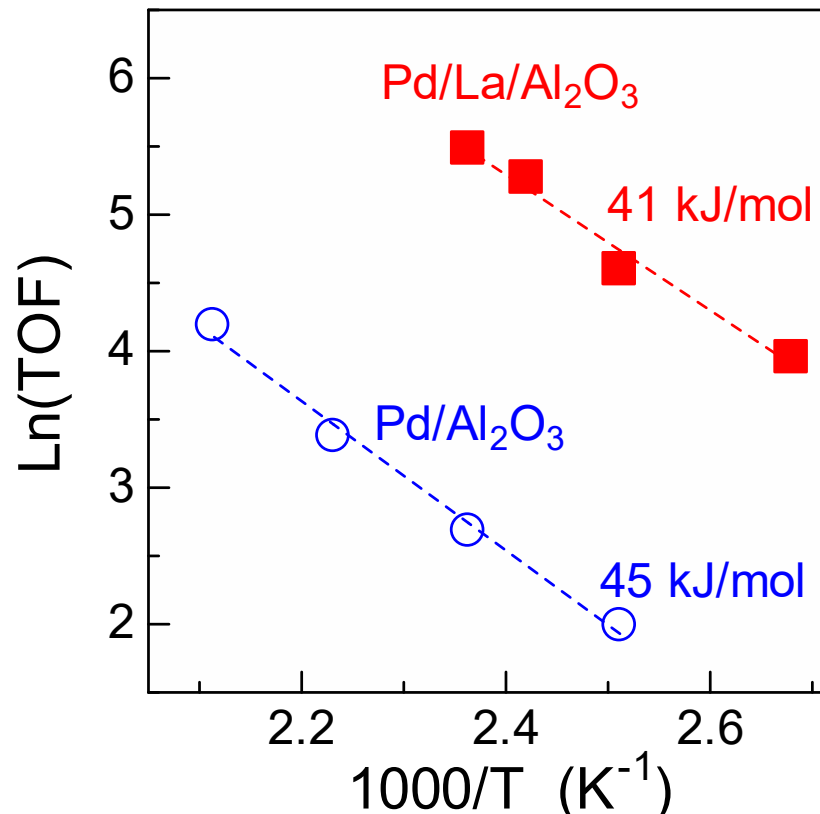
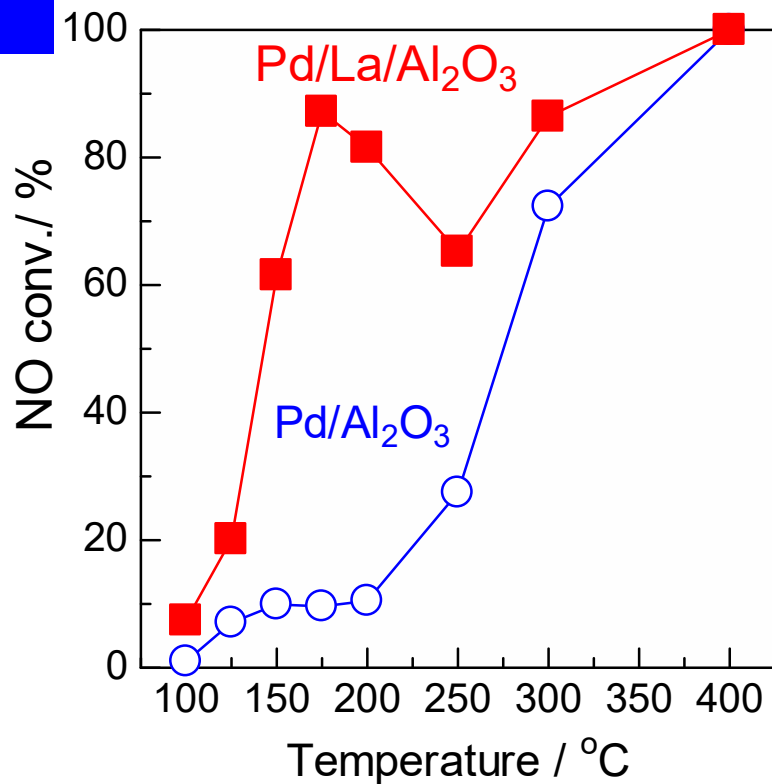


Pd上への炭化水素の強吸着を抑制

H. Muraki, et al., I&EC, **1986**, 25, 202

H. Muraki, et al., Appl. Catal., **1989**, 48, 93

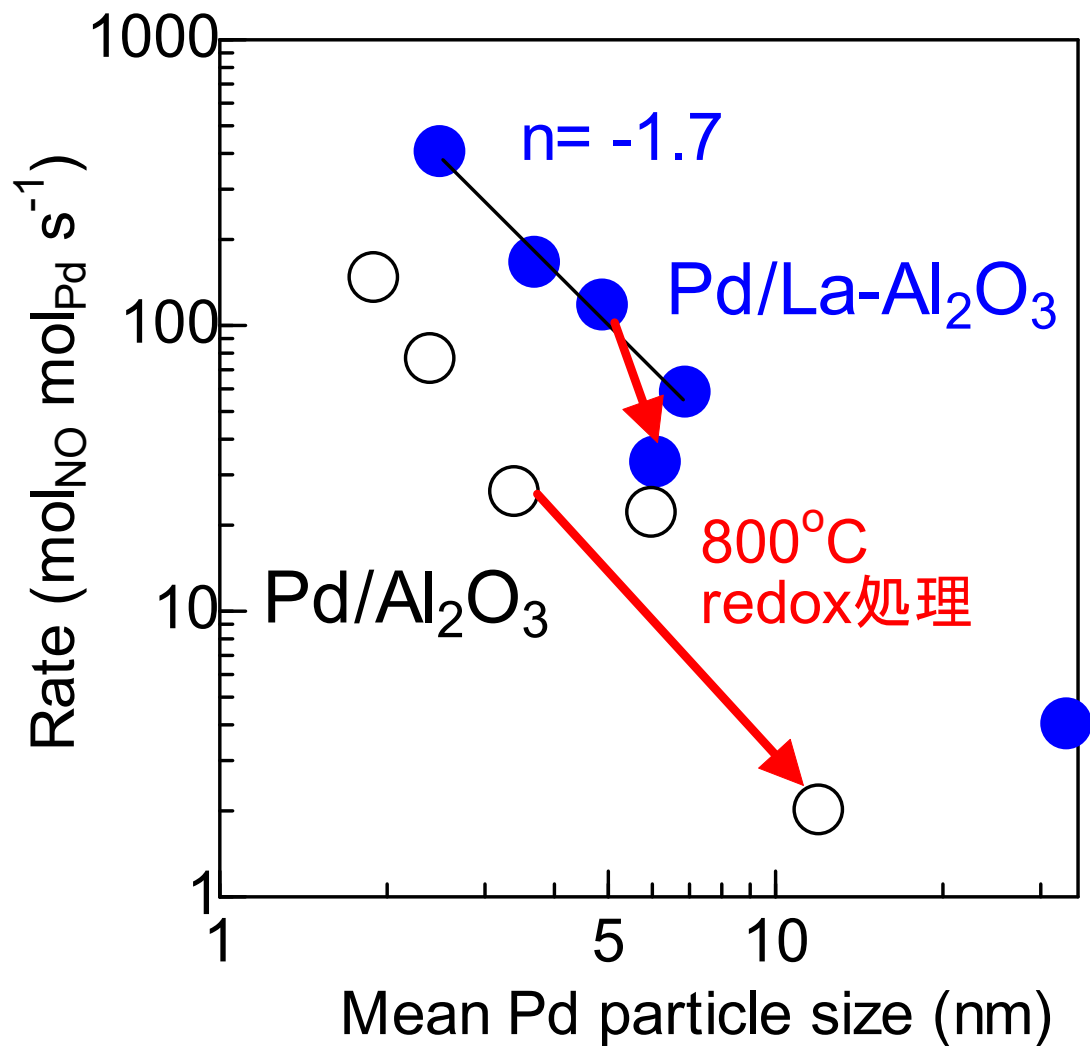
発見！



- ・LaがPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のNO-CO反応を促進した！
- ・低温ではN<sub>2</sub>Oが主に生成



Laには焼結抑制(アンカー効果)、活性向上、2つの効果がある!

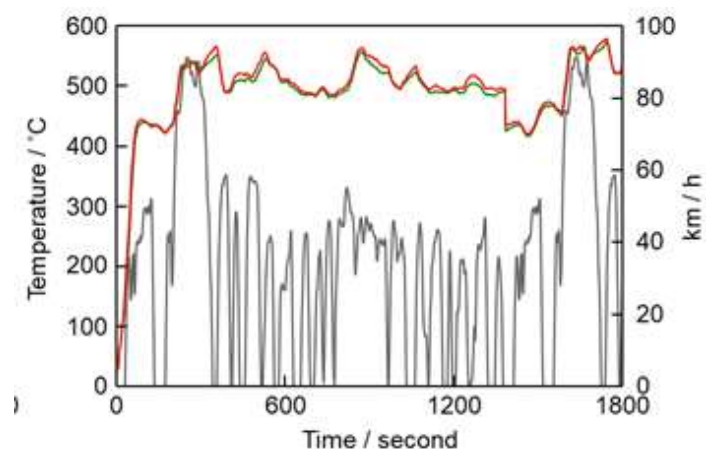


# 排ガス規制モード(US・LA-4)走行試験



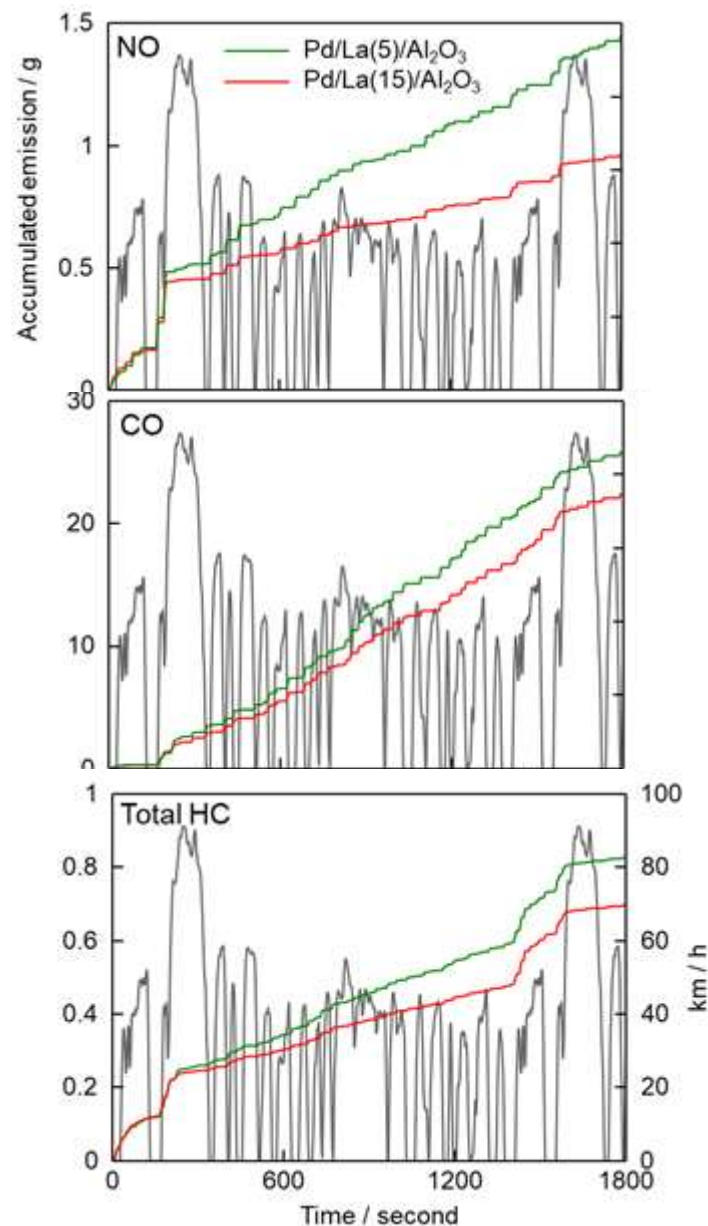
Pd-Rh系2層三元触媒(下層: Pd, 上層: Rh)を  
市販のガソリン自動車(1.5 L)に搭載

※試験前に、最大温度950 °C・75時間の劣化処理を実施



Catalyst 1.0 g / in<sup>3</sup>; Cordierite 25.4 x 50 mm (1.55 in<sup>3</sup>)

※ in<sup>3</sup> = 1.64 x 10<sup>-2</sup> L



# 調製、構造

Synthesis of La(X)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(Impregnation method)

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
H<sub>2</sub>O

Impregnation of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder into  
La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aqua solution  
Drying in air at 120 °C for 2 h  
Calcination in air at 600 °C for 2 h

La(X)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = 5, 15, 30 wt.%)

Synthesis of Pd/La(X)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(Impregnation method)

La/(X)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Pd nitrate aq.  
H<sub>2</sub>O

Stirring at r.t. for 15 min.  
Evaporation under vacuum at 50 °C  
Drying at 90 °C for 12 h  
Calcination in air for 3 h  
H<sub>2</sub> reduction at 500 °C for 0.5 h

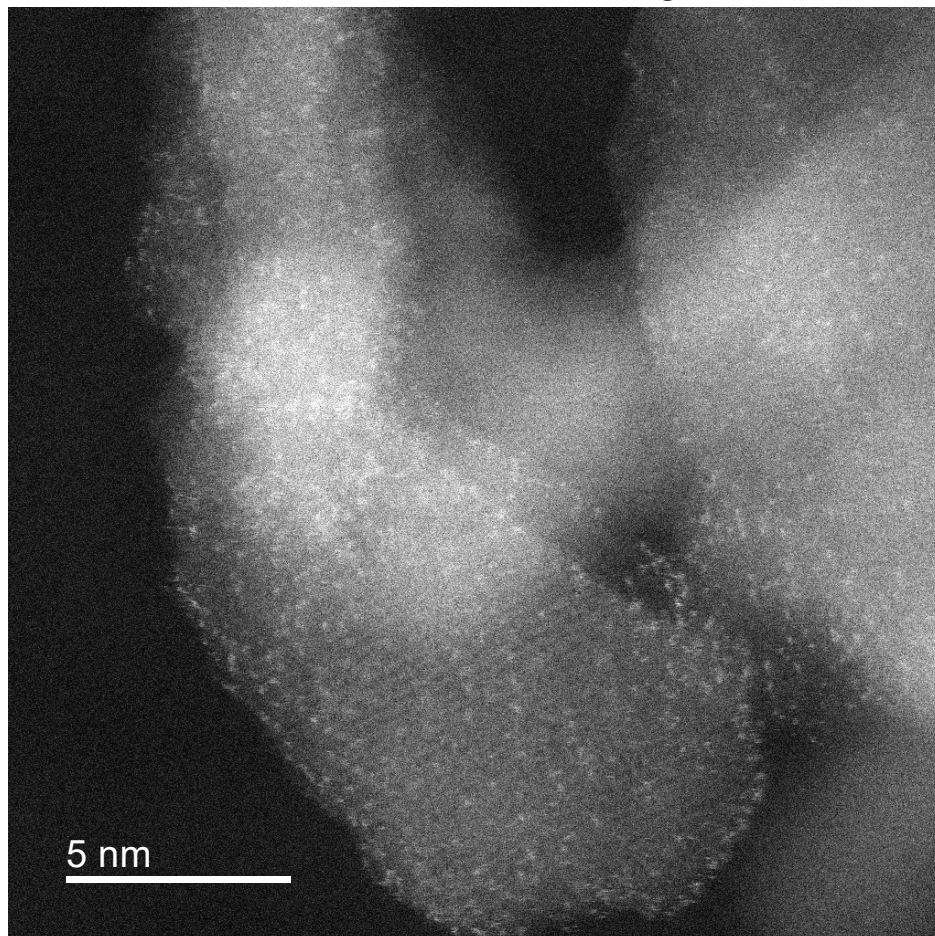
Pd/La(X)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pd = 1wt.%)

Catalyst	$T_{\text{Calcination}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{H}_2 \text{ reduction}} / ^\circ\text{C}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pd size <sup>b</sup> / nm
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	<b>500</b>	156	<b>3.4</b>
Pd/La(15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	<b>500</b>	129	<b>3.7</b>

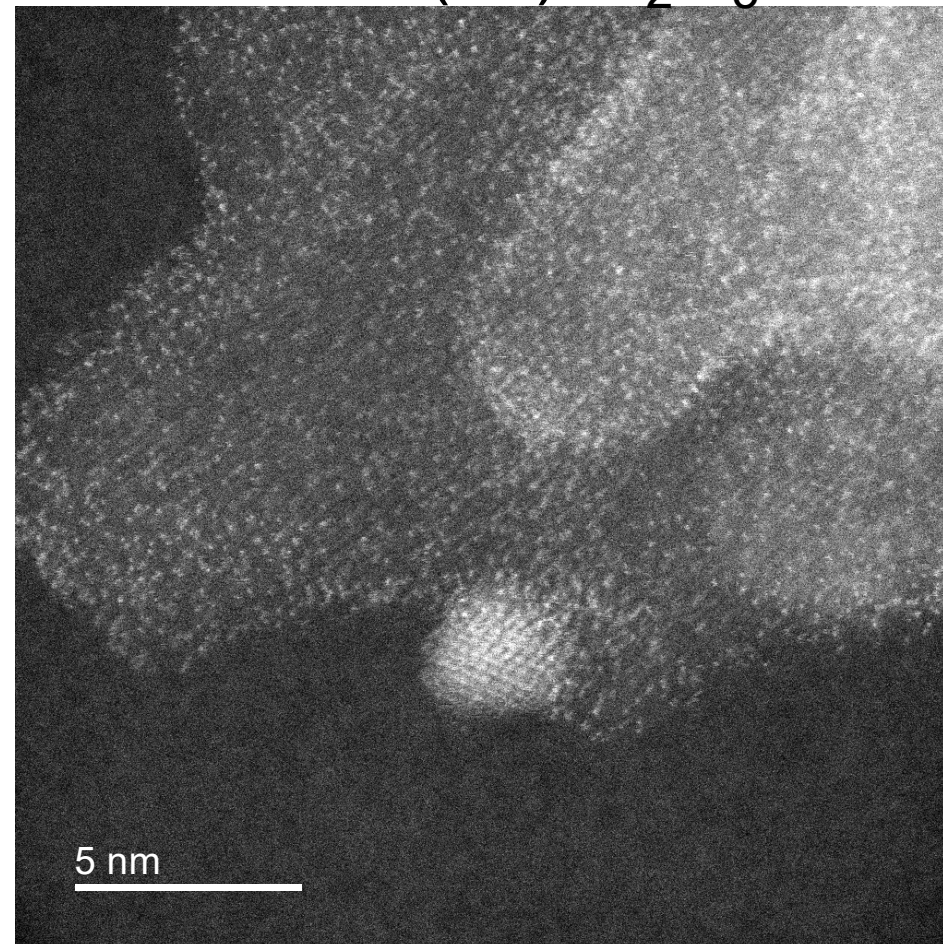
<sup>a</sup>Pd loading amount = 1 wt.%. <sup>b</sup>Estimated from the CO adsorption experiments.

# HAADF-STEM

La(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

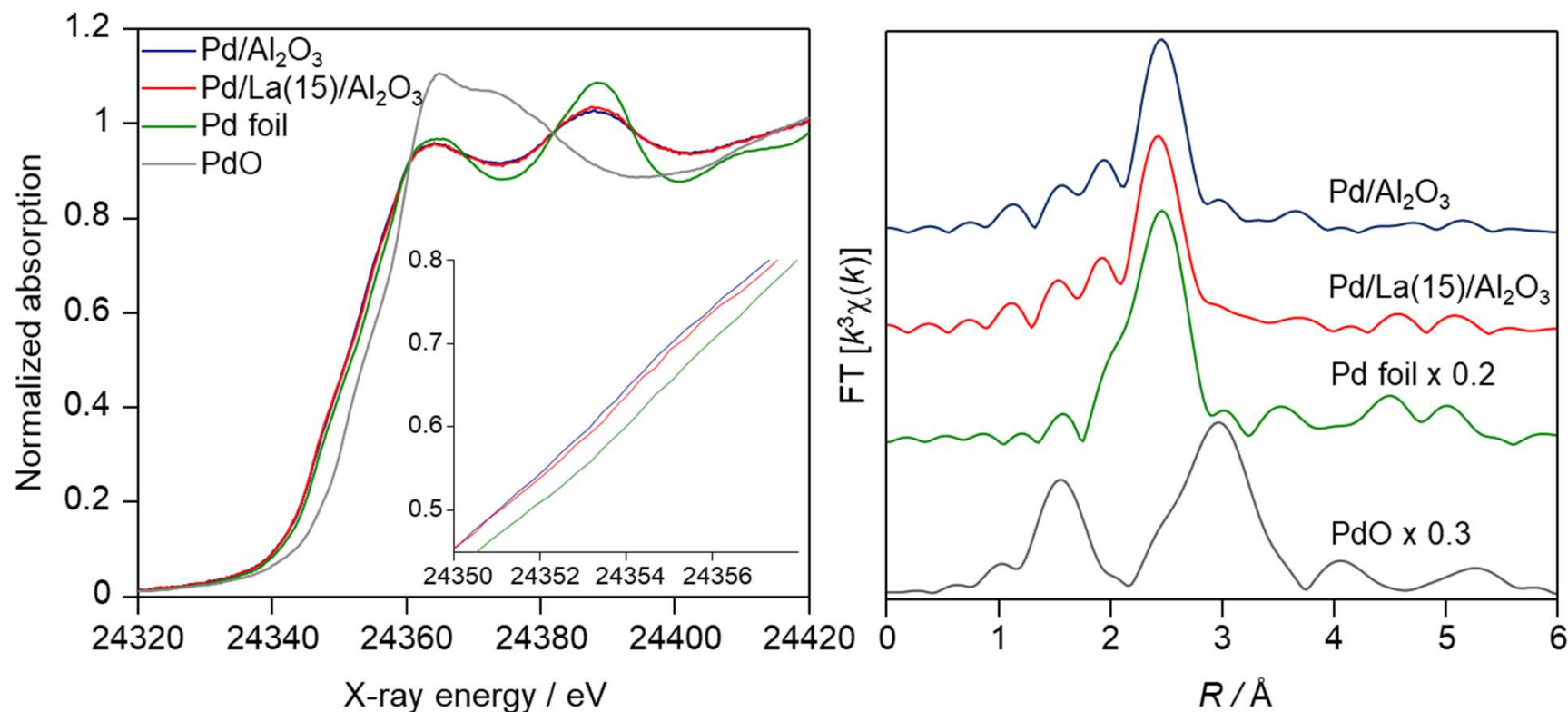


Pd/La(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>





# Pd-K edge XAFS



Measured under a flow of 5% H<sub>2</sub>/He at 200 °C. The catalyst was pretreated under a flow of 5% H<sub>2</sub>/He (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) at 400 °C for 0.5 h, followed by cooling to 200 °C.

Sample	Shell	N <sup>a</sup>	R (Å) <sup>b</sup>	σ (Å) <sup>c</sup>	R <sub>f</sub> (%) <sup>d</sup>
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd-Pd	3.1	2.67	0.11	0.4
Pd/La(15)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd-Pd	3.3	2.67	0.10	0.5

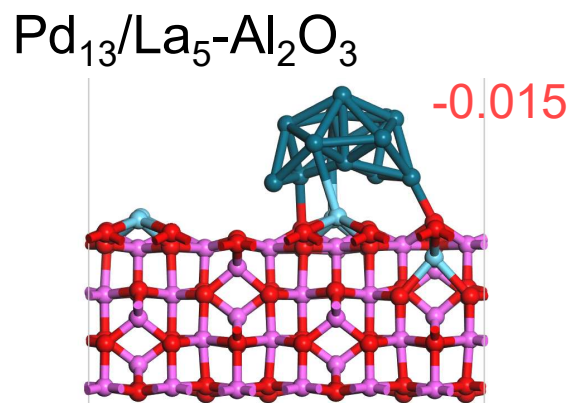
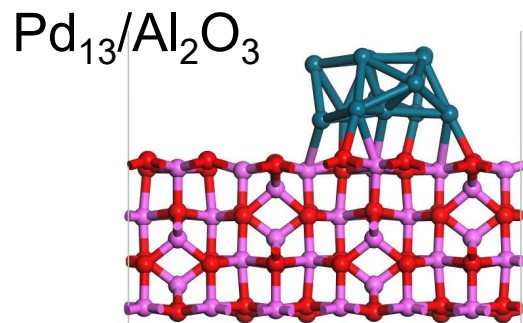
<sup>a</sup> Coordination numbers. <sup>b</sup> Bond distance. <sup>c</sup> Debye-Waller factor. <sup>d</sup> Residual factor.

EXAFS・・・Pdは金属状態

XANES・・・La添加で、高エネルギー側にシフト→Pdはちょっと電子不足

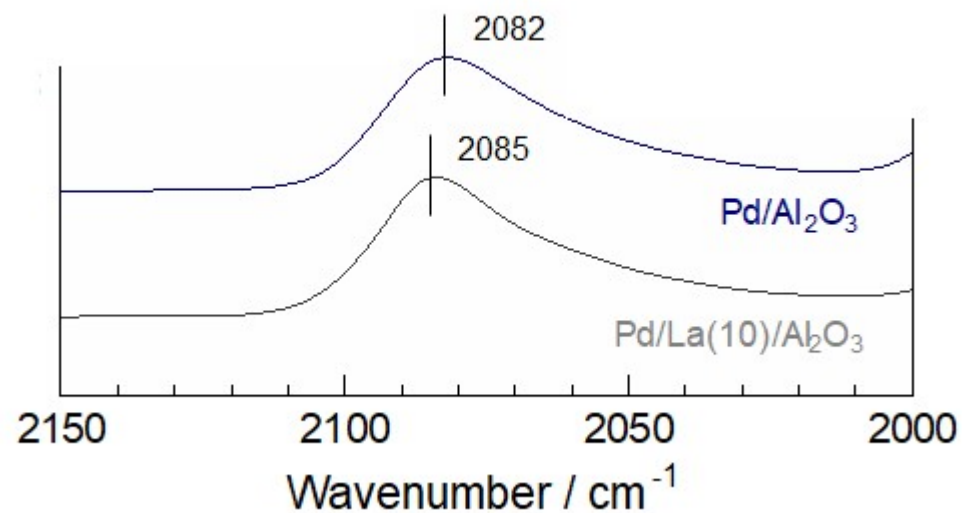
# DFT, CO吸着IR

Total Bader charge of Pd<sub>13</sub> = -0.036

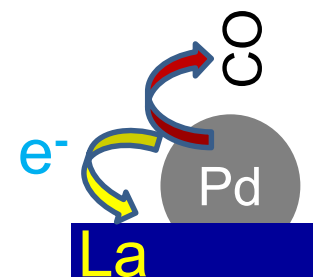


Laにより、  
Pd<sub>13</sub>の負電荷は減少

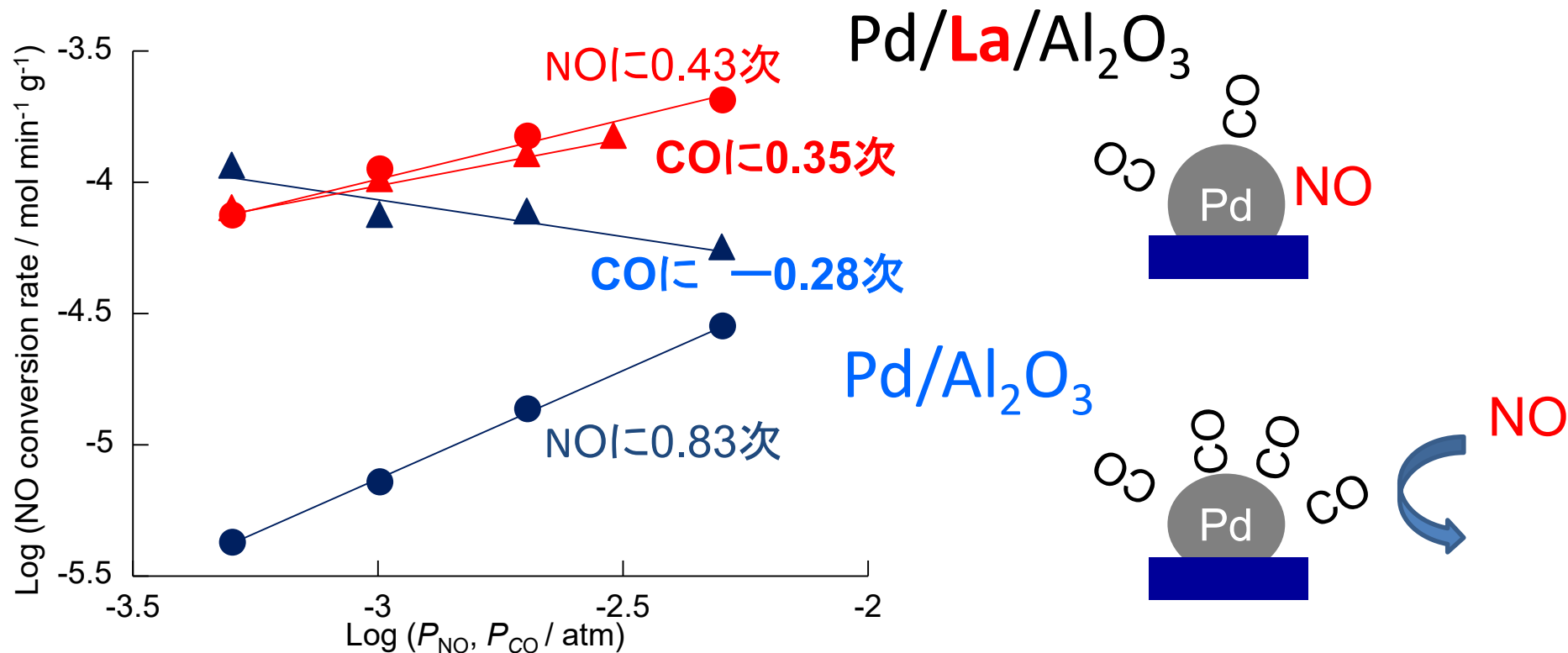
Laにより、Pdが電子不足になり、  
CO<sub>ad</sub>の吸着が弱まる



Laにより  
CO<sub>ad</sub>の振動は高波数シフト



# NO, CO分圧依存(150°C)



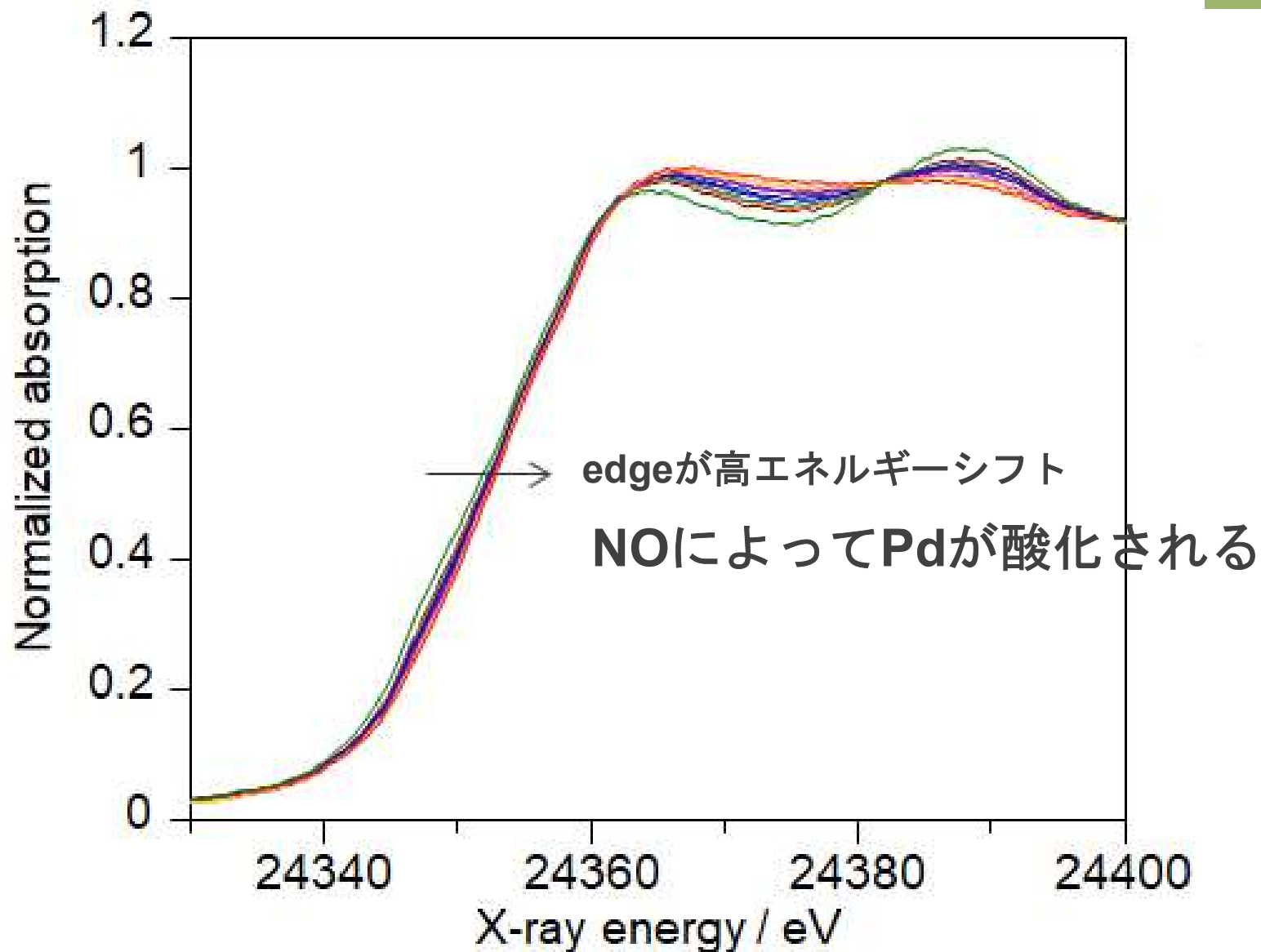
La添加により、NOの次数は、減少 (0.83 → 0.43)  
COの次数は、負から正に増加 (-0.28 → +0.35)

## 【考察】

- ・ La無しの場合、強く吸着したCOがNO活性化を阻害
- ・ LaがPdを電子不足に→CO被覆率を減少→NO還元を促進

# NO流通(200°C)中のin situ XANES

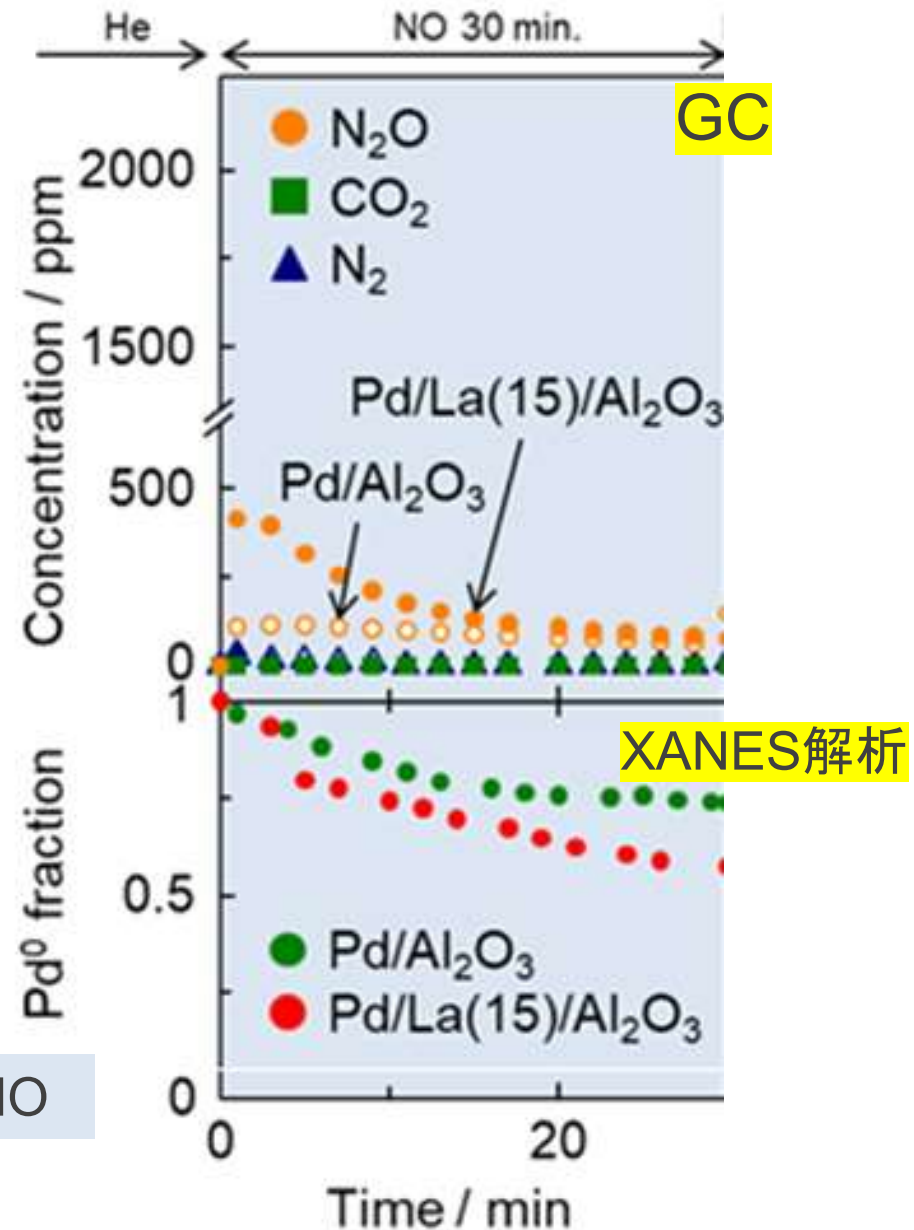
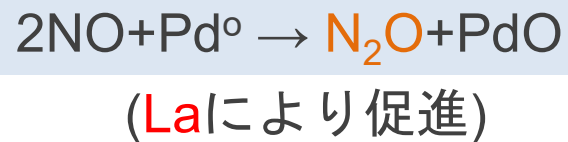
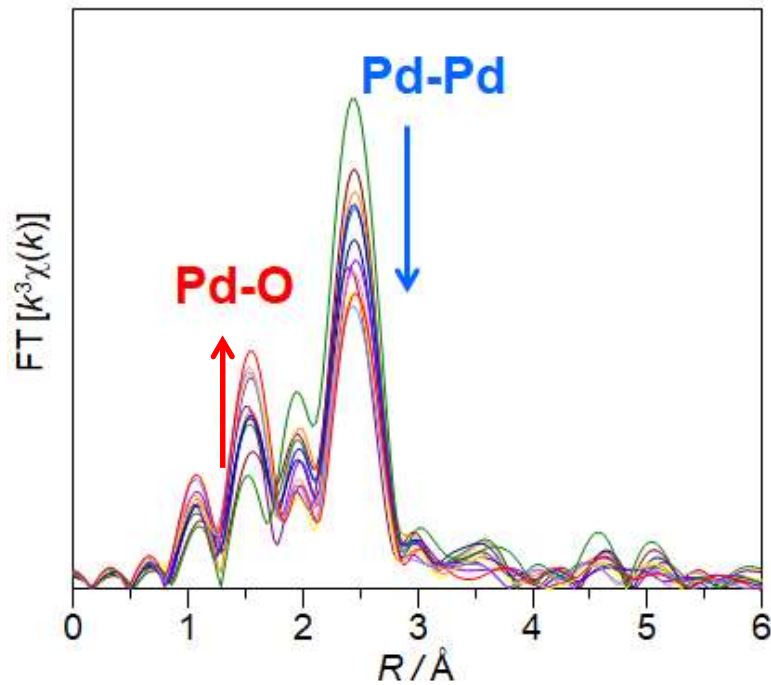
Pd/La(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0.5% NO/He



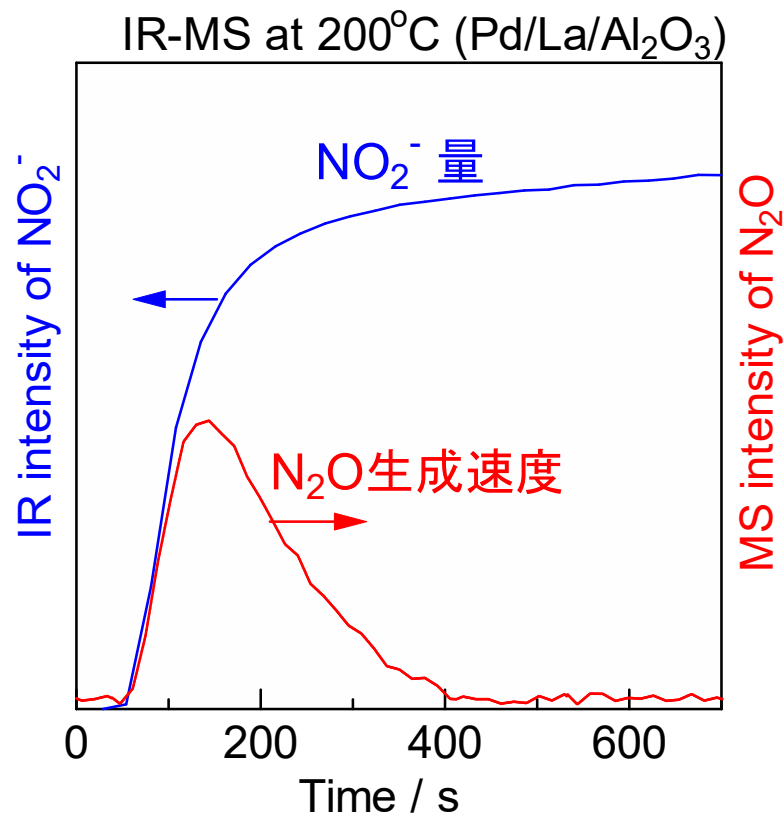
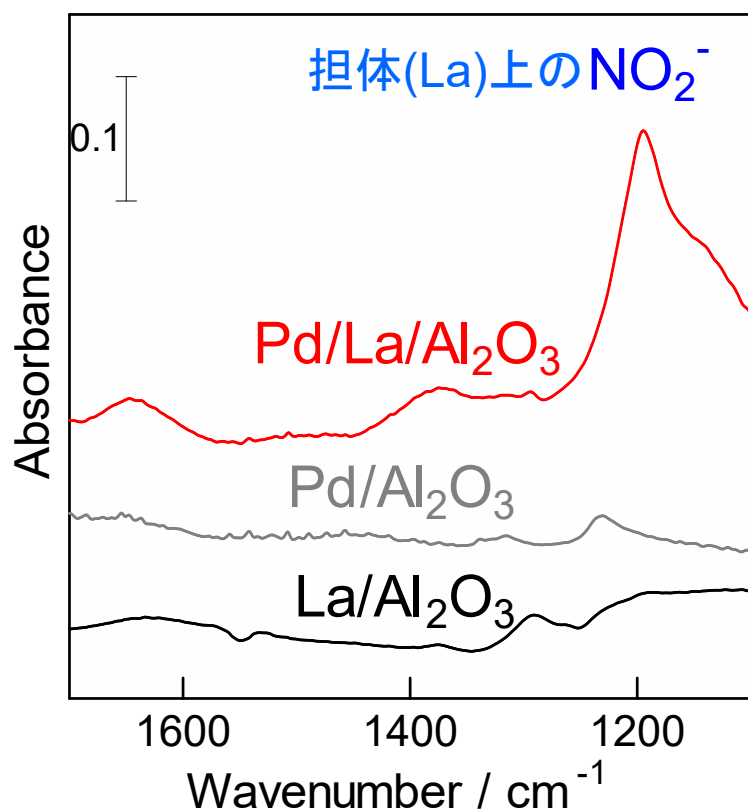
Measured in a transmittance mode at the BL01B1 at 200 °C; Acquisition time for one XAFS spectrum = ~2 min; 400 mg of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Pd/La(15)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with pellet forms (φ10 mm); Pretreatment: 5% H<sub>2</sub>/He (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) at 400 °C for 0.5; Total flow rate = 800 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; SV = ~30,000 h<sup>-1</sup>.

# NO流通中のXAFSと出口ガス分析 (謝辞: 京都大学 朝倉博行先生)

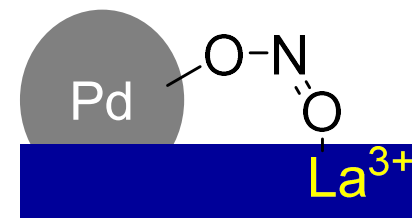
NOによってPdが酸化される



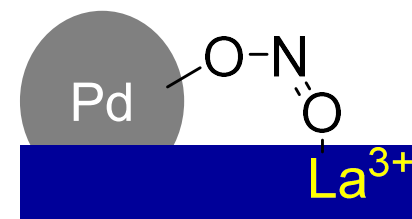
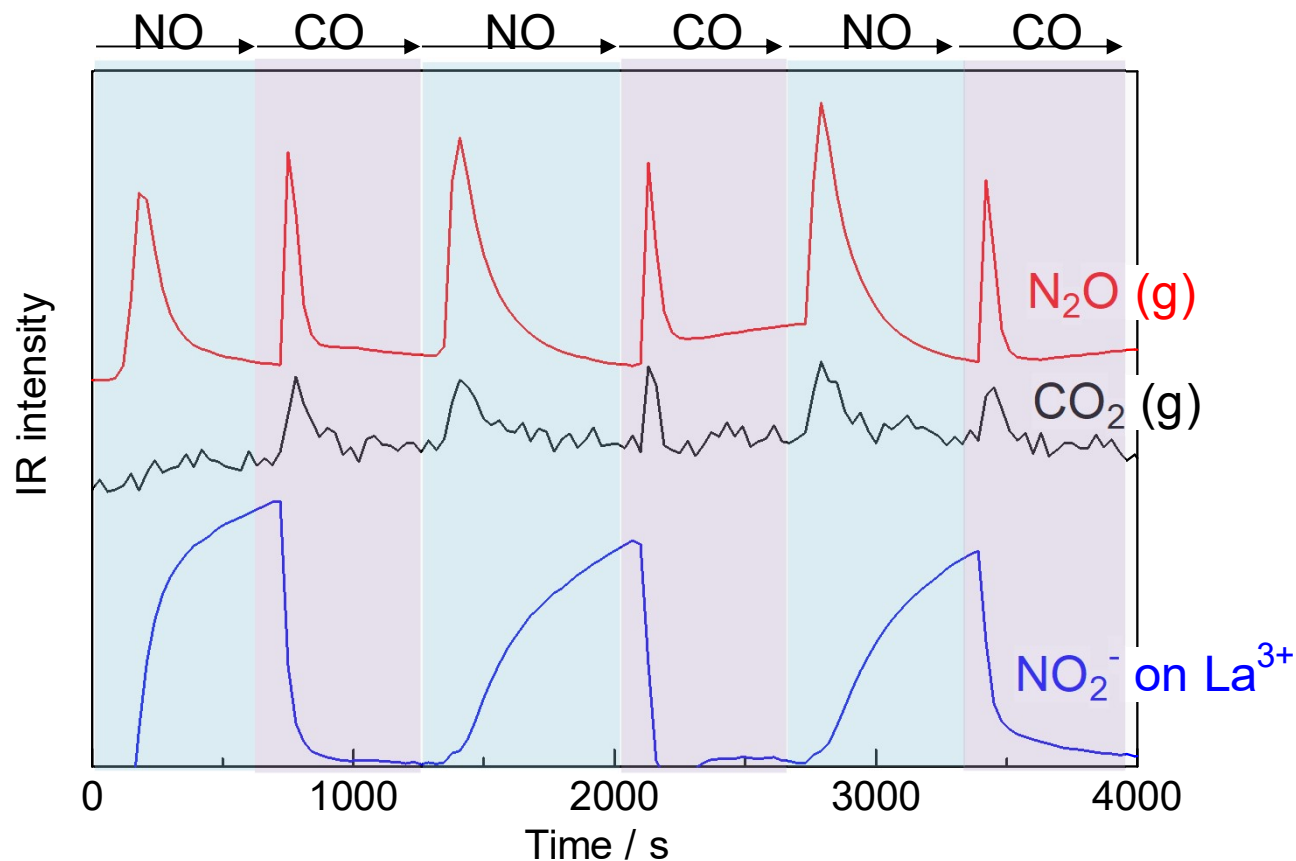
# ラボに戻って、IR-MSで、触媒とNOの反応を観ると



Pdと担体のLa(Lewis酸)界面以外に  
この反応を起こせる反応場はない！

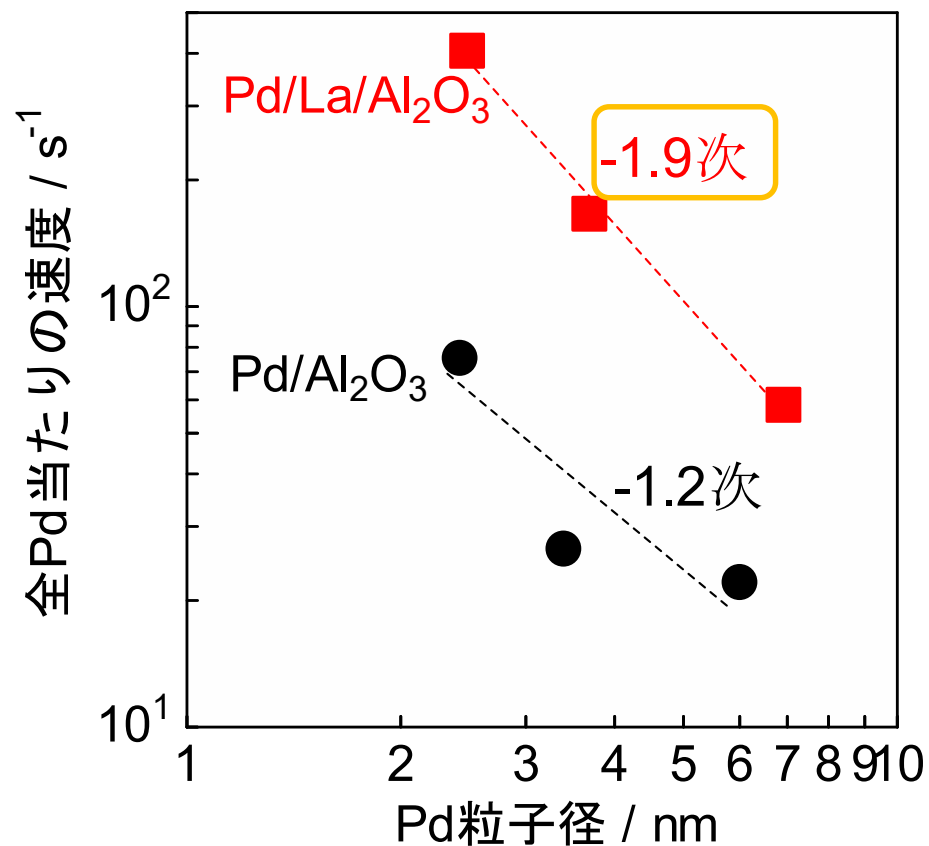
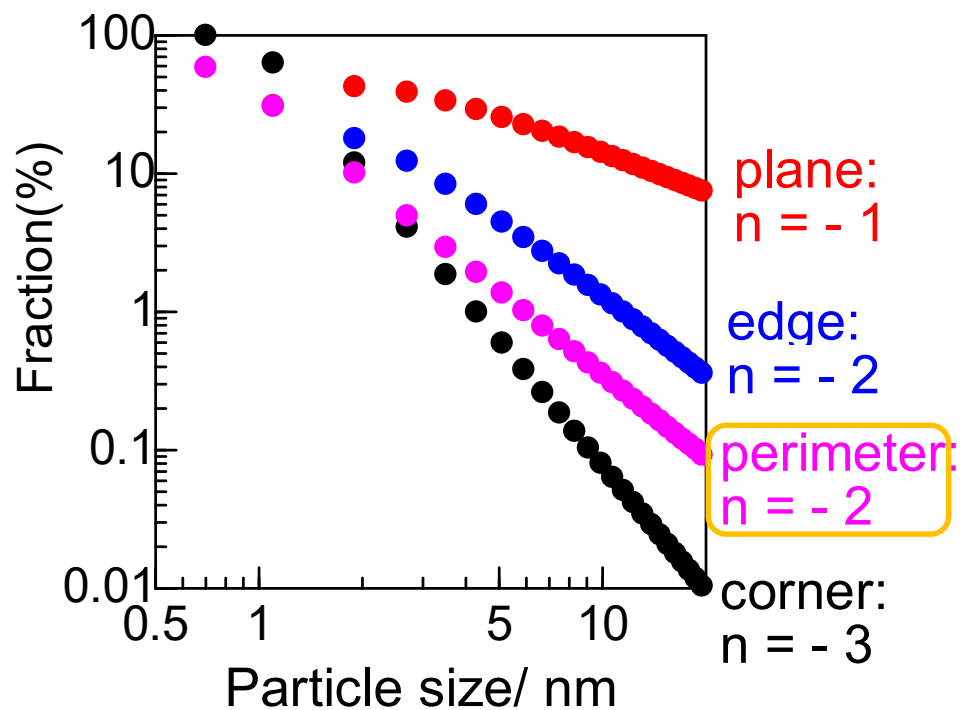


# NO⇌CO繰返し導入。非定常だが、連続的な低温脱硝がおこる



Pdと担体のLa(Lewis酸)界面以外にこの反応を起こせる反応場はない

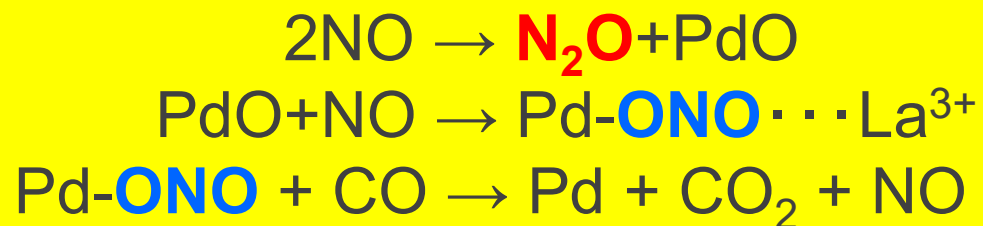
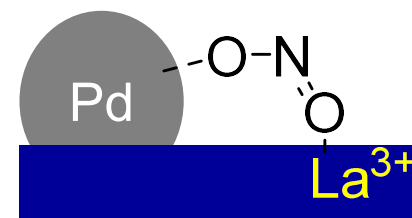
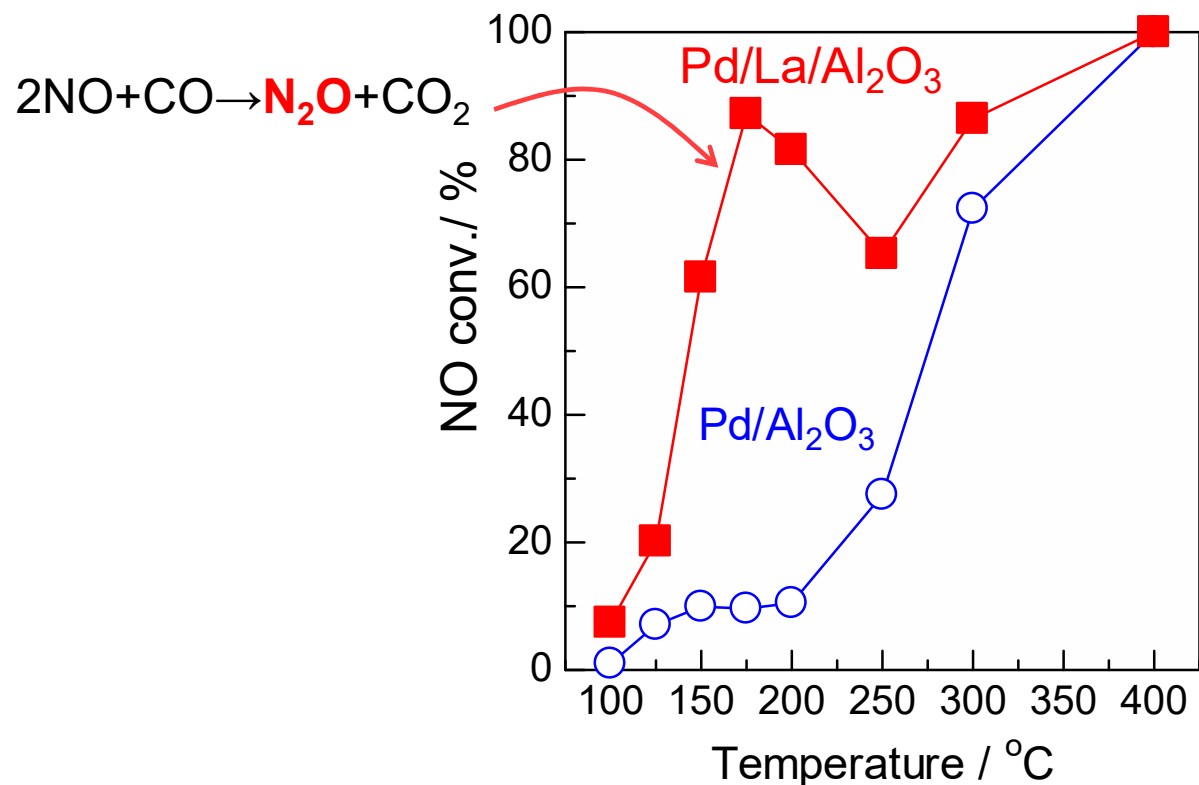
# 界面のPdが活性サイトの場合、速度は粒径に $-2$ 次 で依存



Pdと担体のLa(Lewis酸)界面が活性サイト



# Pdと担体Lewis酸の界面で低温NO還元が進行



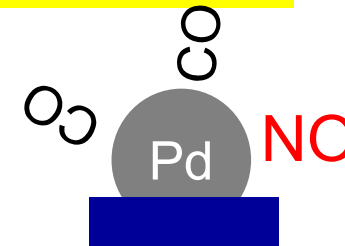
## まとめ(3つのLa効果)

### 1. Pdのシンタリング抑制

### 2. 電子的効果

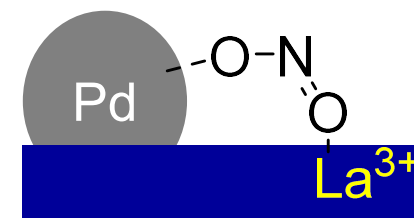
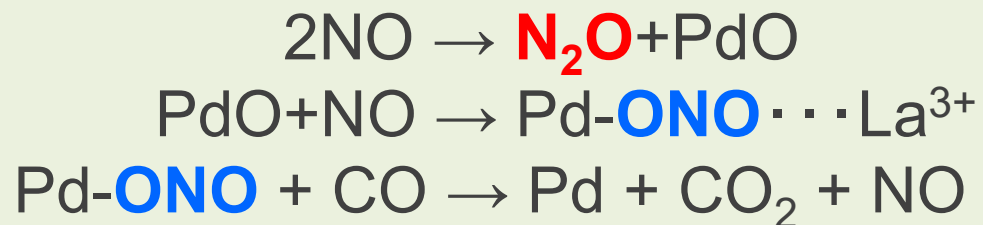
La無しの場合、COがNO吸着を阻害

Laが、Pdを電子不足にすることで、CO被覆率を減少させ、結果的にNOの活性化を促進



### 3. 界面での協働作用

Pd-La界面でNOが不均化。NO<sub>2</sub>をLaが一旦安定化するため、低温での  $2\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$  反応が可能に



T. Toyao, *ACS Catal.*, 2020

# NH<sub>3</sub>-SCR用Cu-AFX: 還元・再酸化素過程のoperando分光研究

## 謝辞

横国 窪田好浩先生

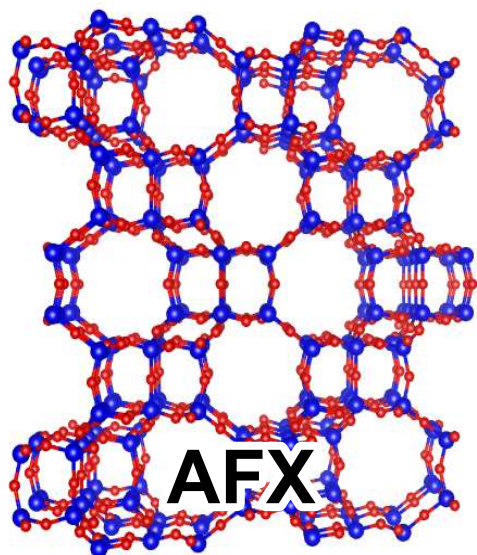
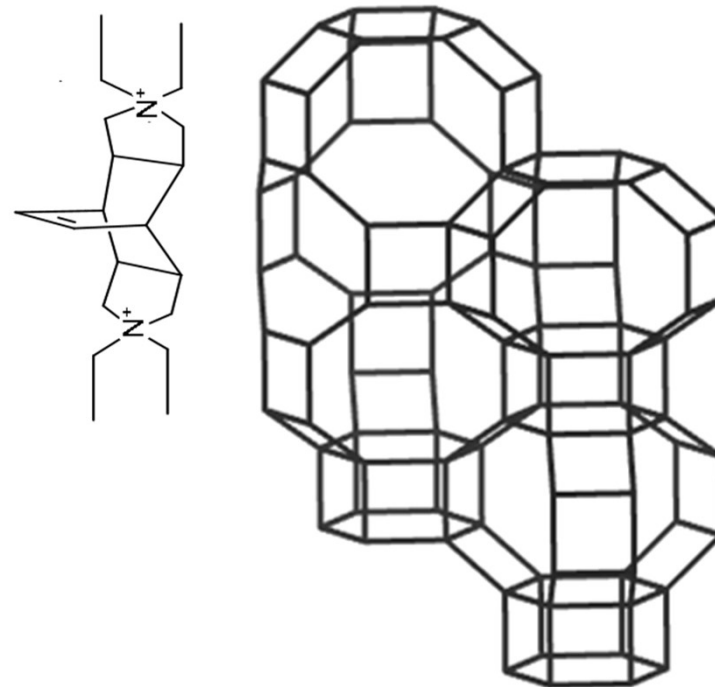
東大 小倉 賢先生

名大 薩摩 篤先生・・in situ UV-vis

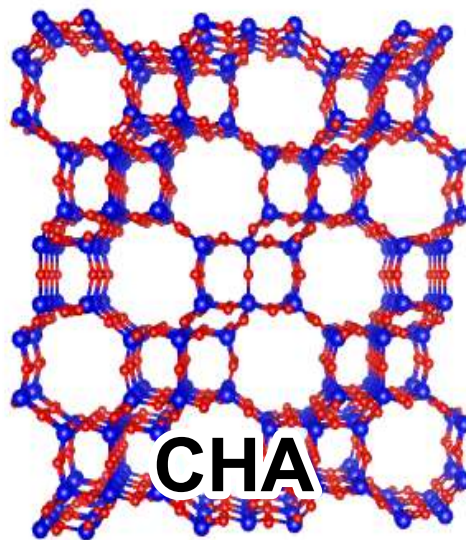
京大 朝倉博行先生・・in situ XAFS



Sample	Si/Al	Cu/wt%	Cu/Al
Cu-AFX	5.3	4.1	0.32



$3.4 \times 3.6 \text{ \AA}$



$3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$

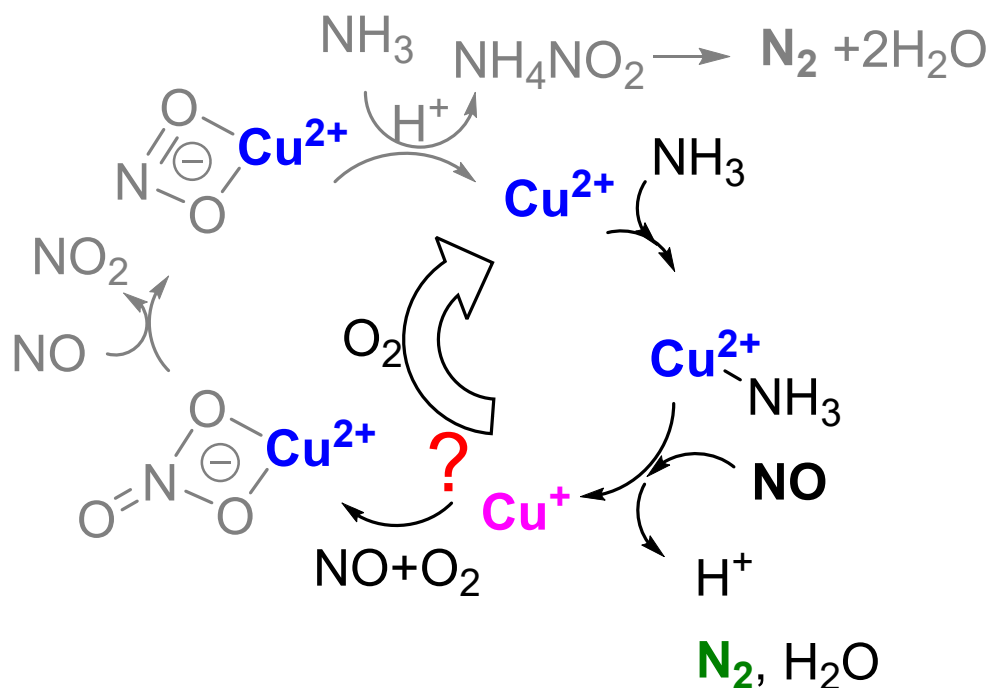
横国 窪田好浩先生

## 既知

1. 活性サイトはCu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>イオン
2. Cu<sup>2+</sup> ⇌ Cu<sup>+</sup> redox cycleで進行

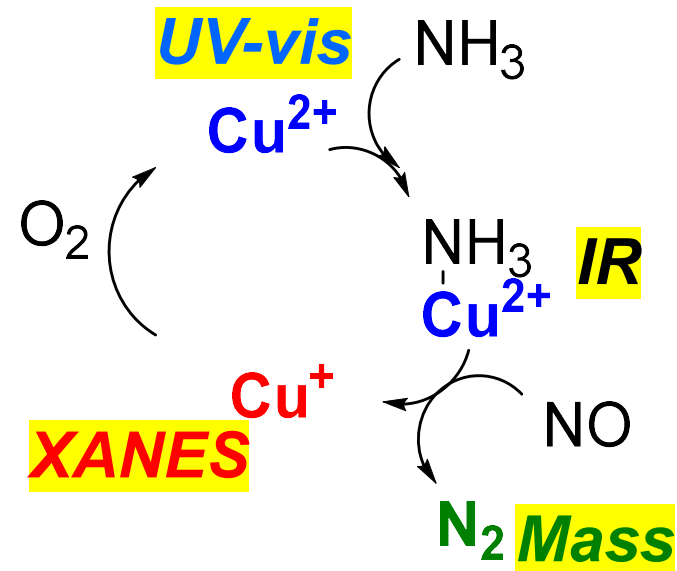
## 不明点

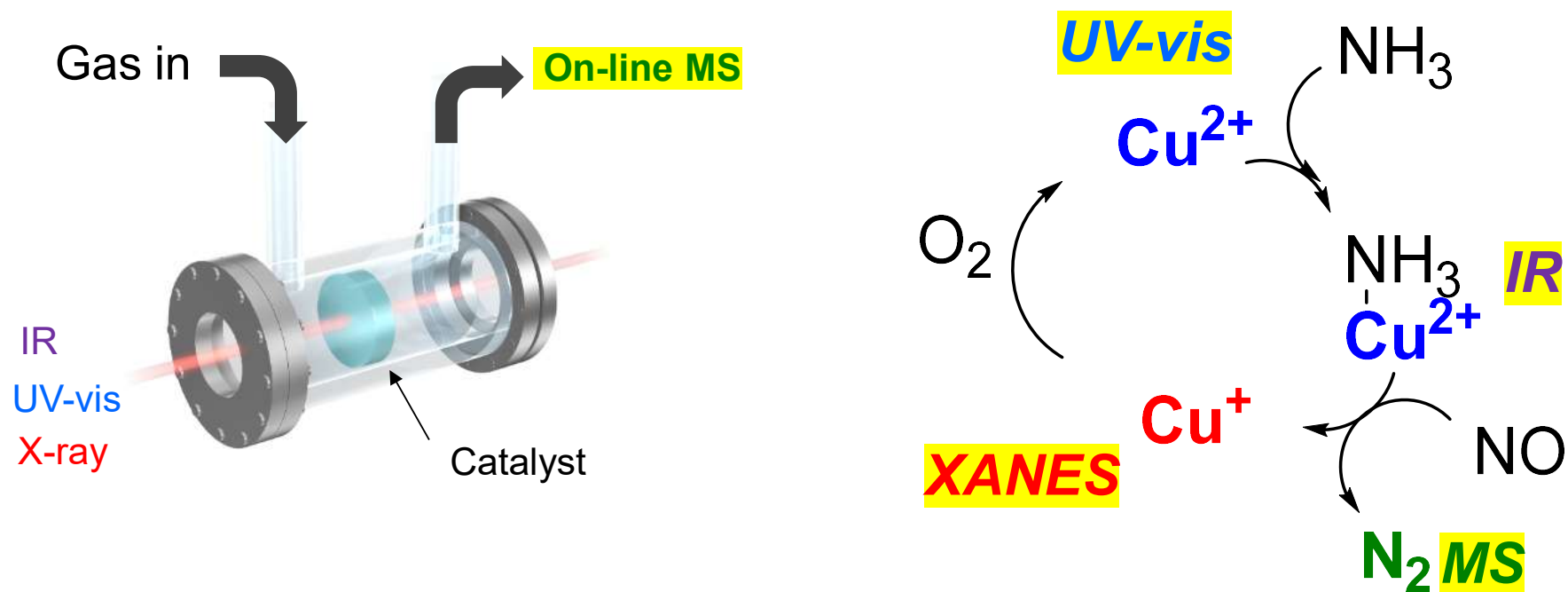
1. 素過程を直接見たのか？
2. 再酸化機構
3. NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の役割



Beato, *ACS Catal.* 2015, 5, 2835; Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 6041; Schneider, *Science* 2017, 357, 898

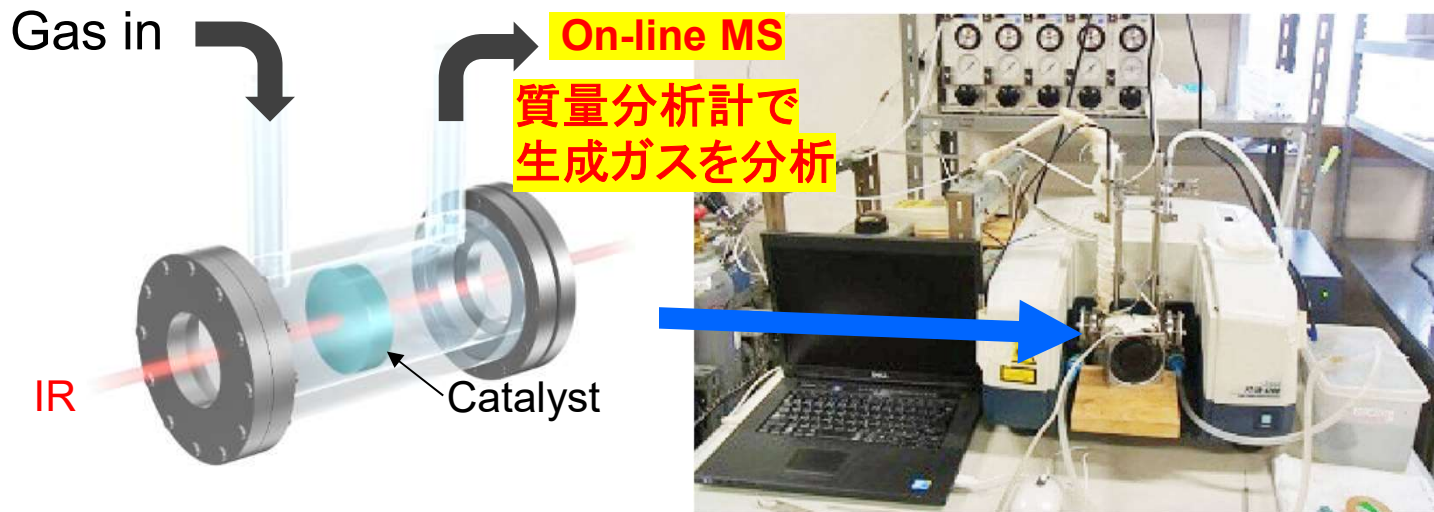
分光・速度論・計算化学でSCR機構を決定



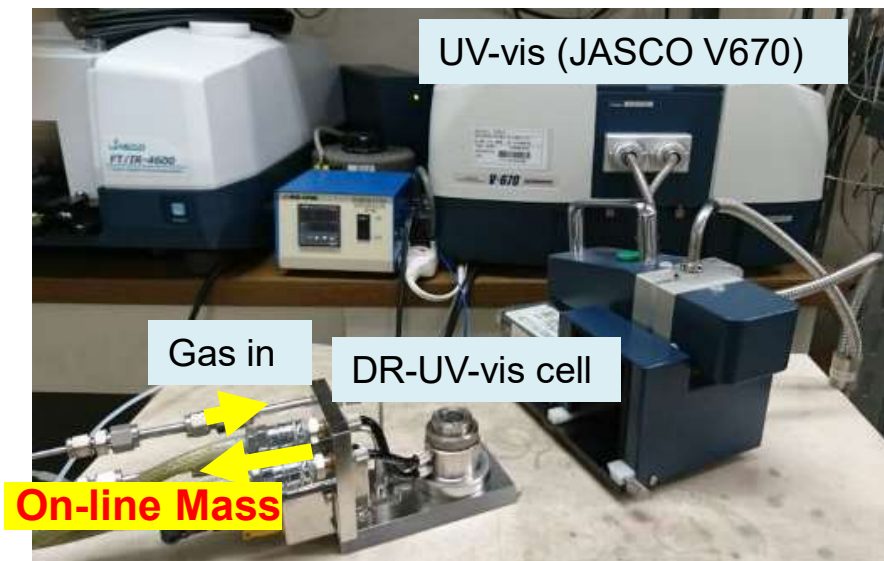


- **XANES**: 反応中の各酸化数のCuの割合を測定
- **UV**( $\text{Cu}^{2+}$ 量), **MS**( $\text{N}_2$ )の連続測定でCuの酸化還元速度と $\text{N}_2$ 生成速度を同時分析
- **IR**: Cu上の吸着 $\text{NH}_3$ 量の変化を測定
- 定常・非定常(過渡)、両方の条件でのNO還元速度・ $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 割合を数値化

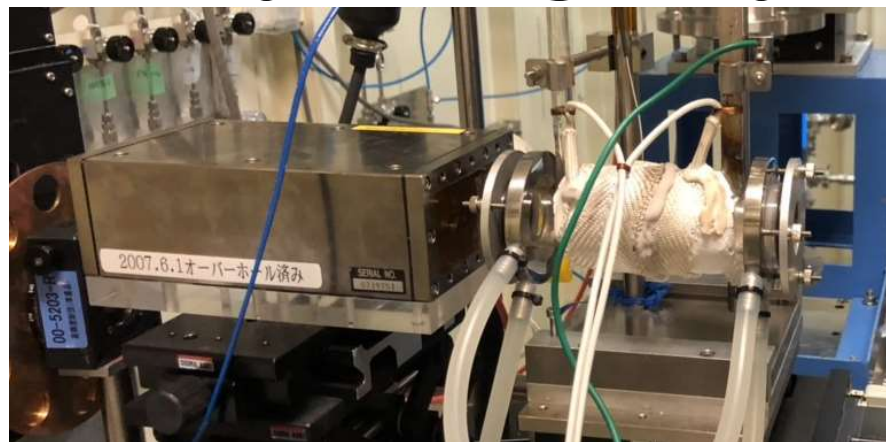
## IR/Mass



## UV-vis/Mass

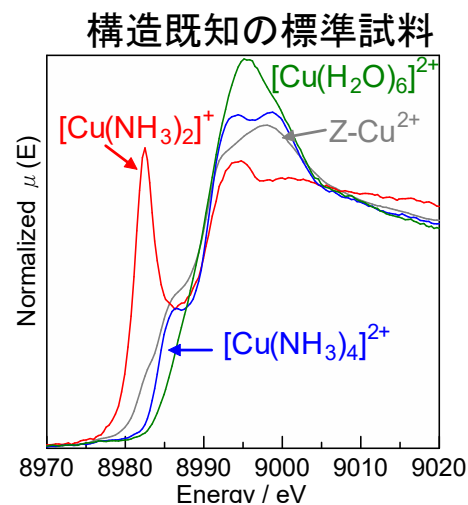
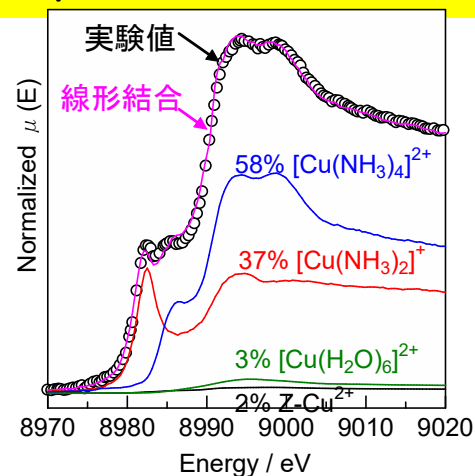


## Cu K-edge XAFS @SPring-8

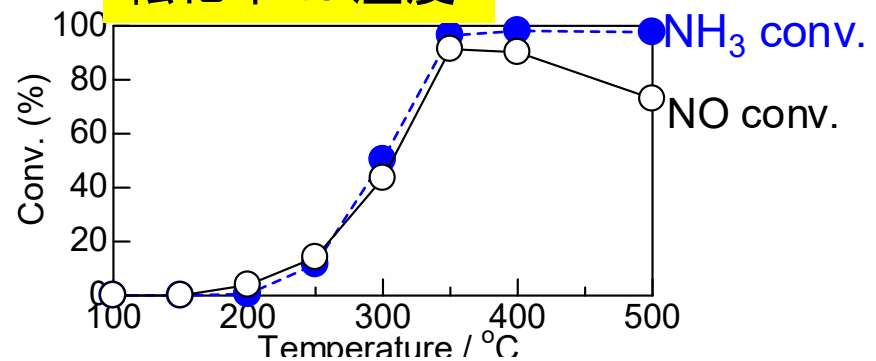




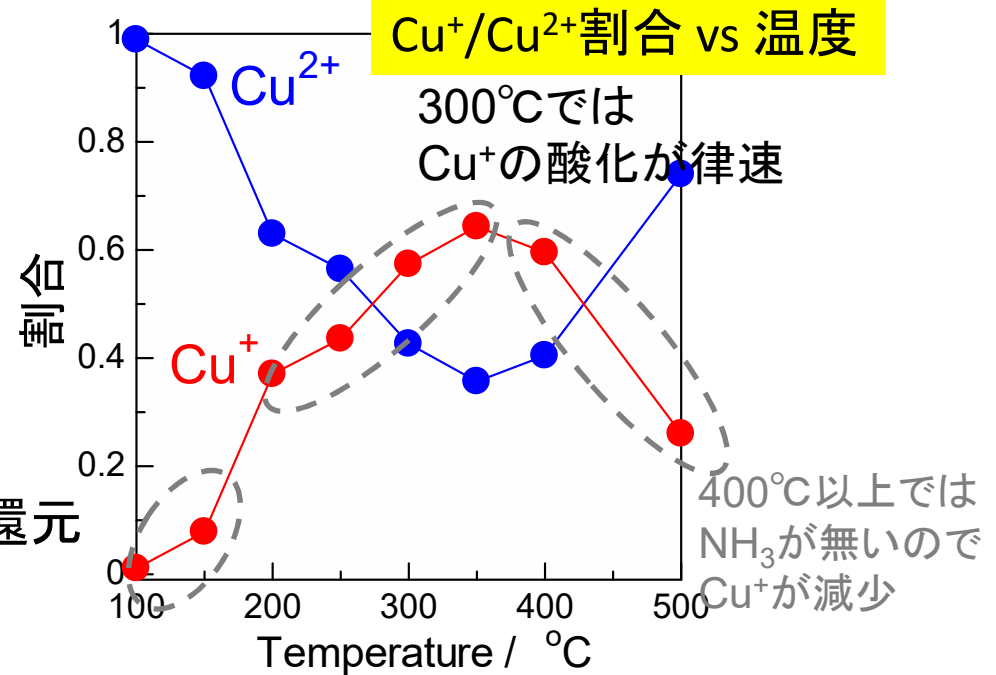
## Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>割合の決定方法



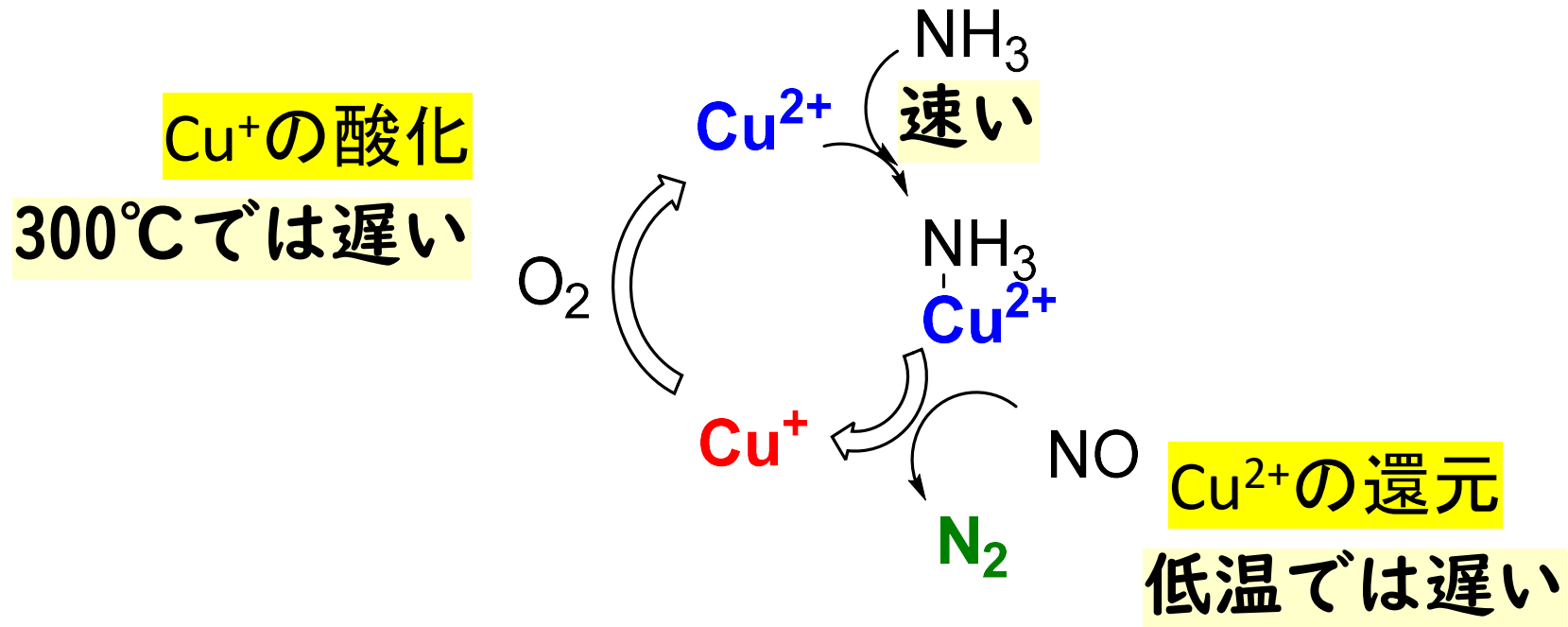
## 転化率 vs 温度



## Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>割合 vs 温度



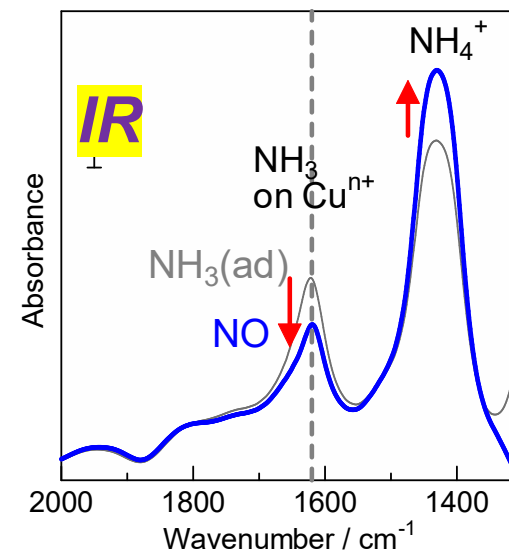
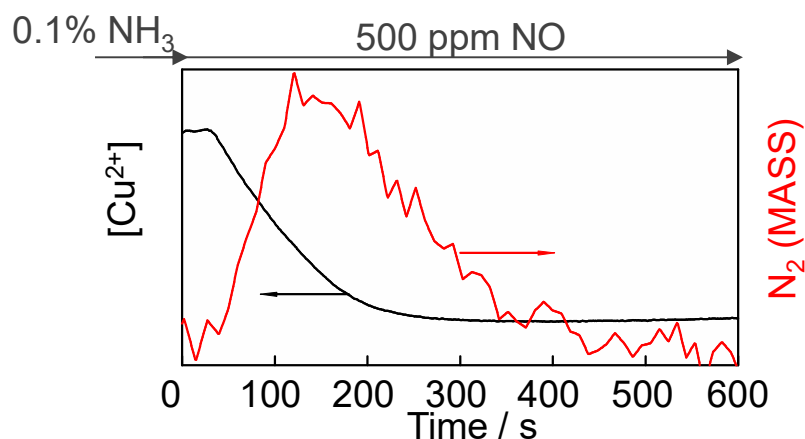
低温はCu<sup>2+</sup>の還元が律速



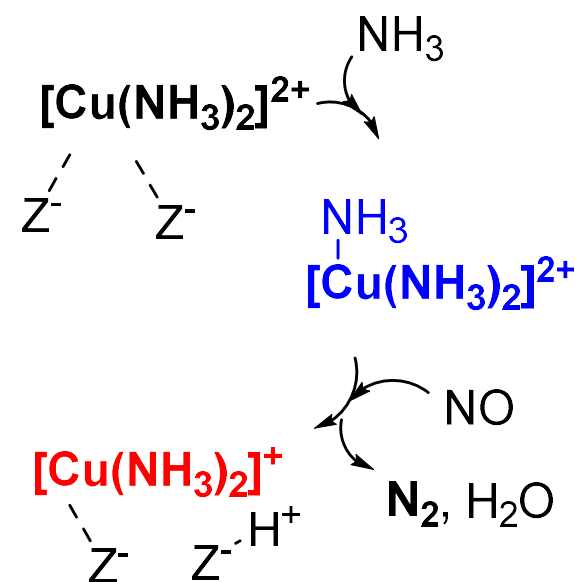
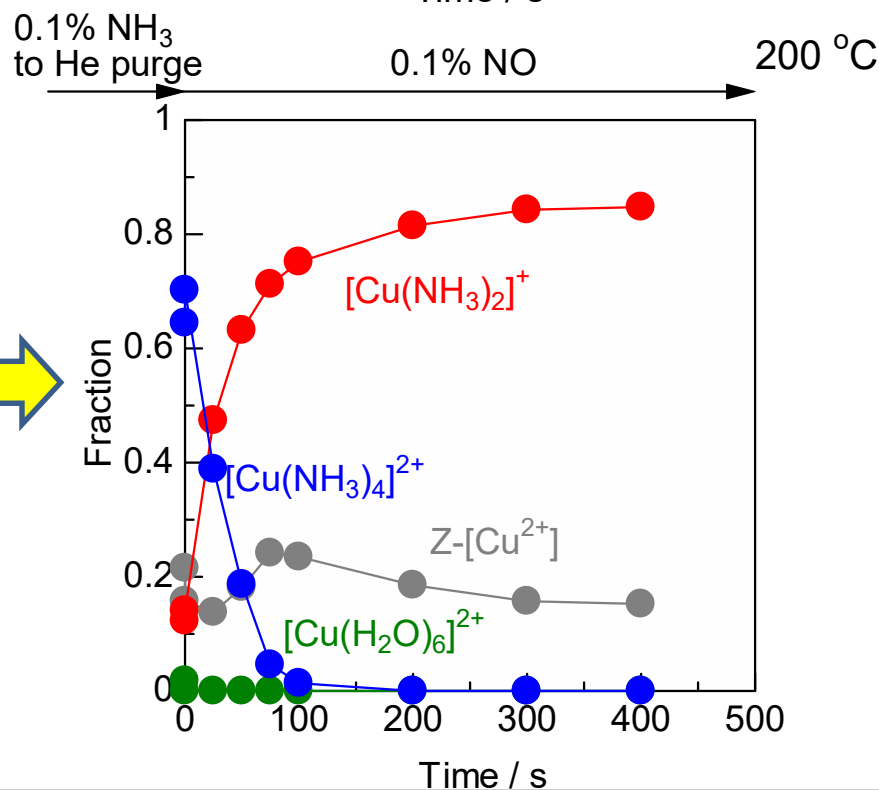
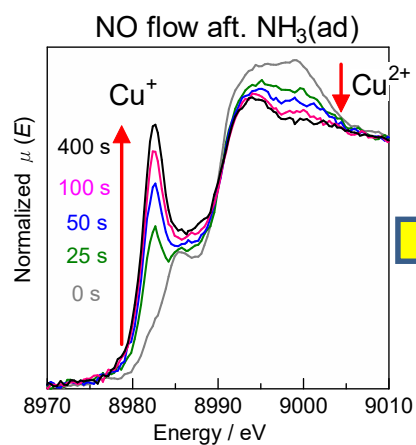
SCR中、定常状態ではこの平衡状態をみることになるので、  
メカニズム明確化のためCuの還元過程、再酸化過程を分けて解析

# 還元素過程: $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{H}^+ + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

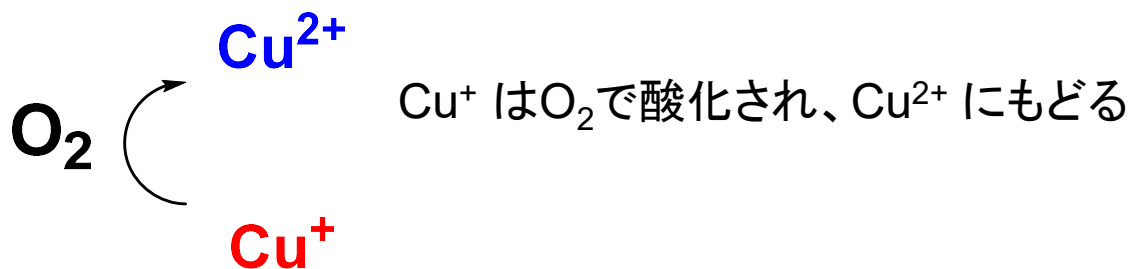
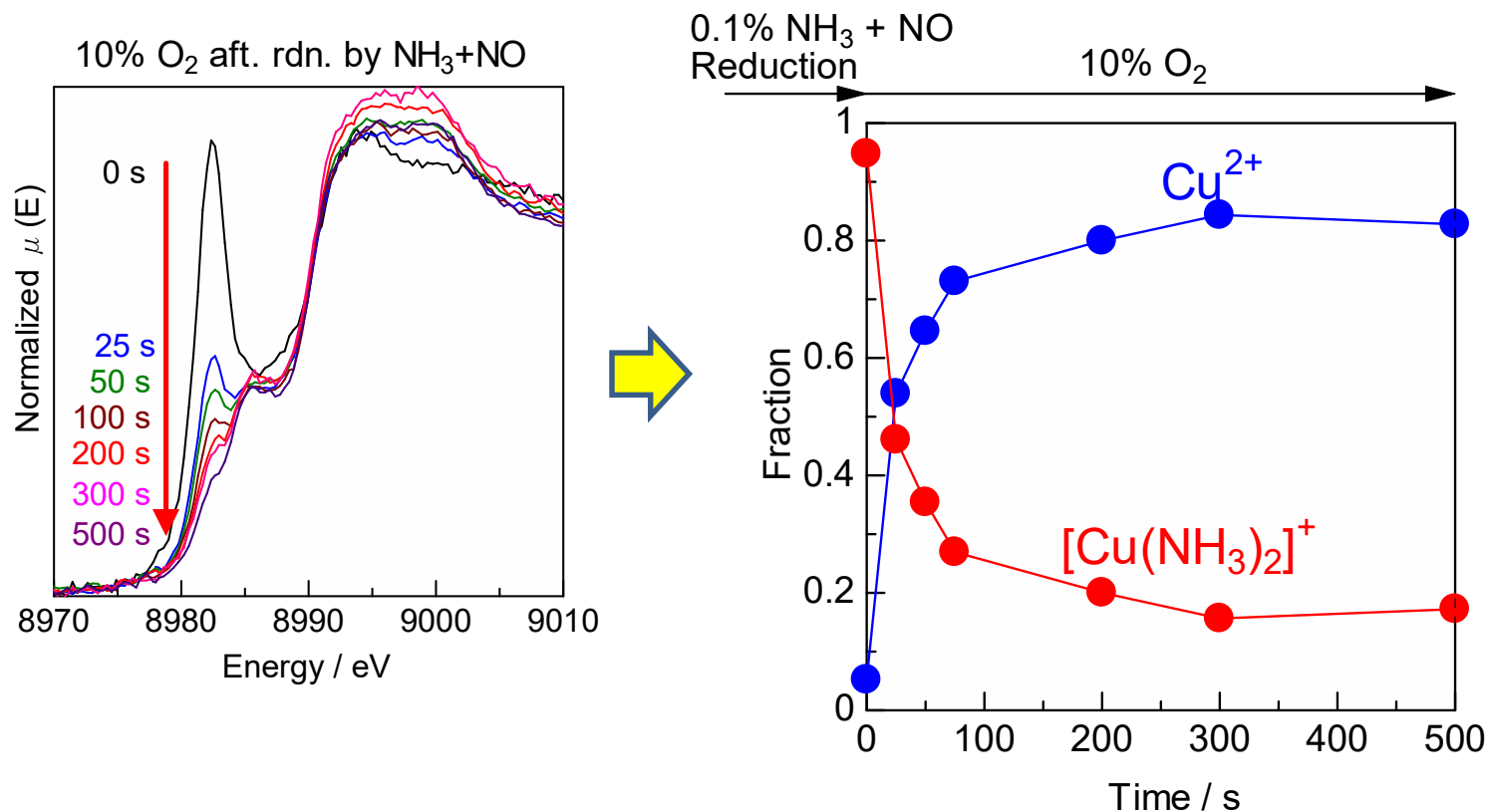
**UV-vis  
& MS**

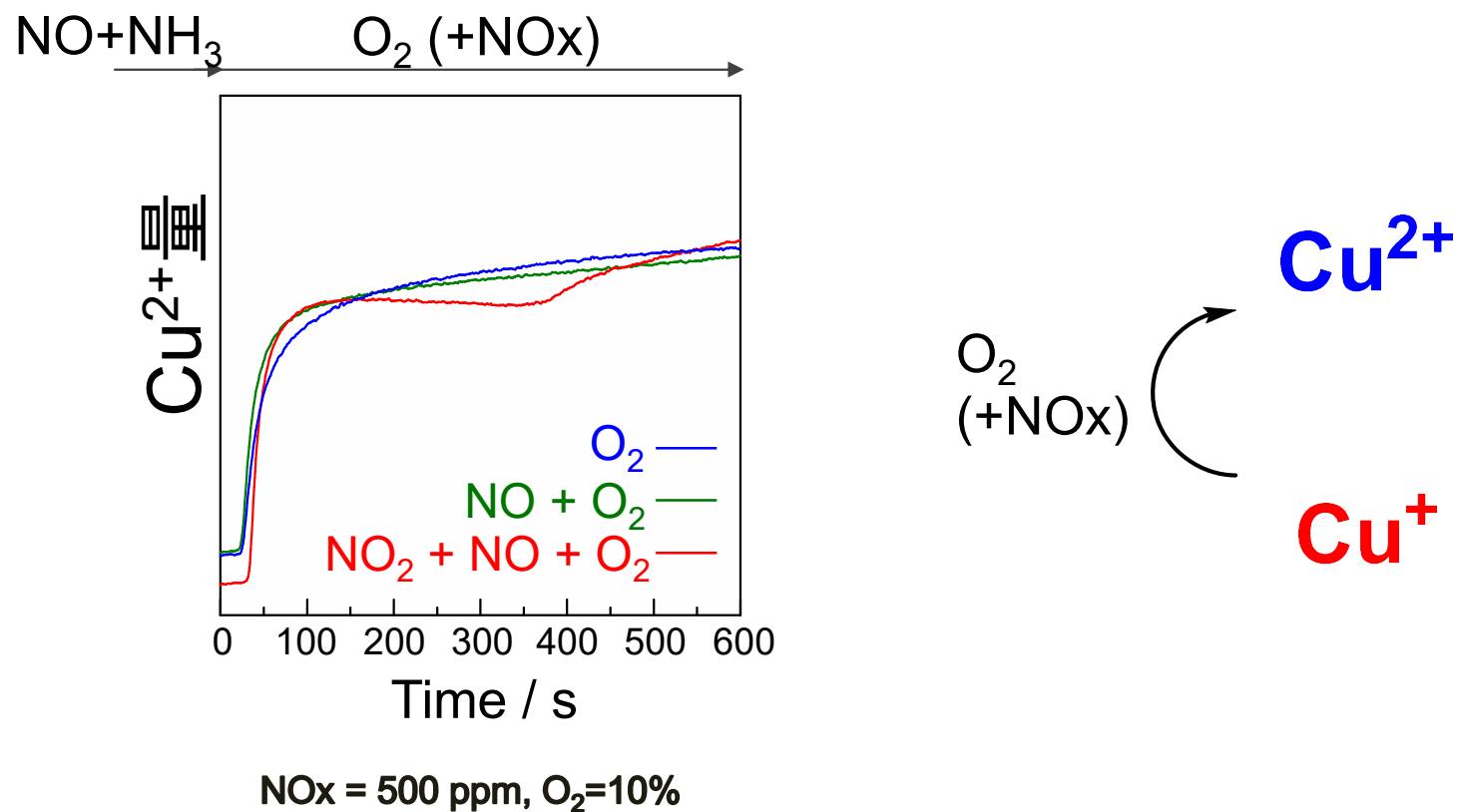


**XANES**

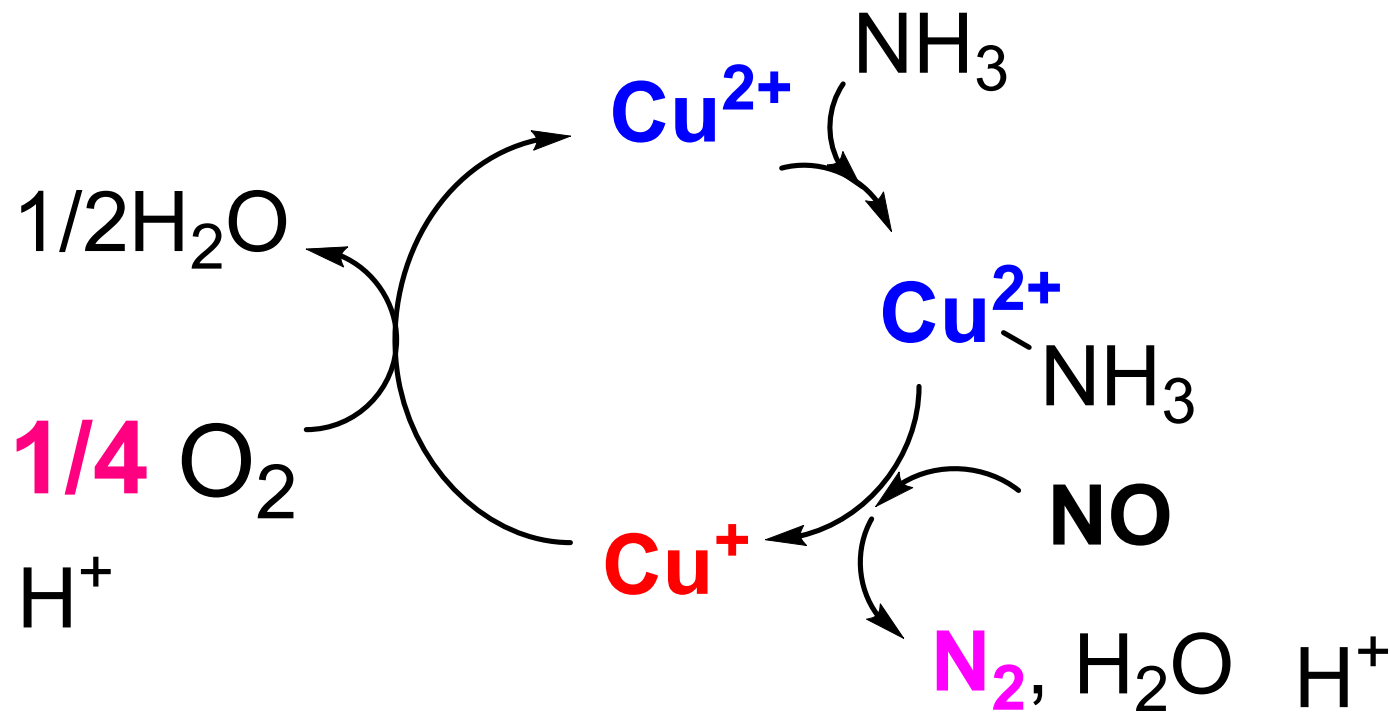


# 酸化過程: $\text{Cu}^+ + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$





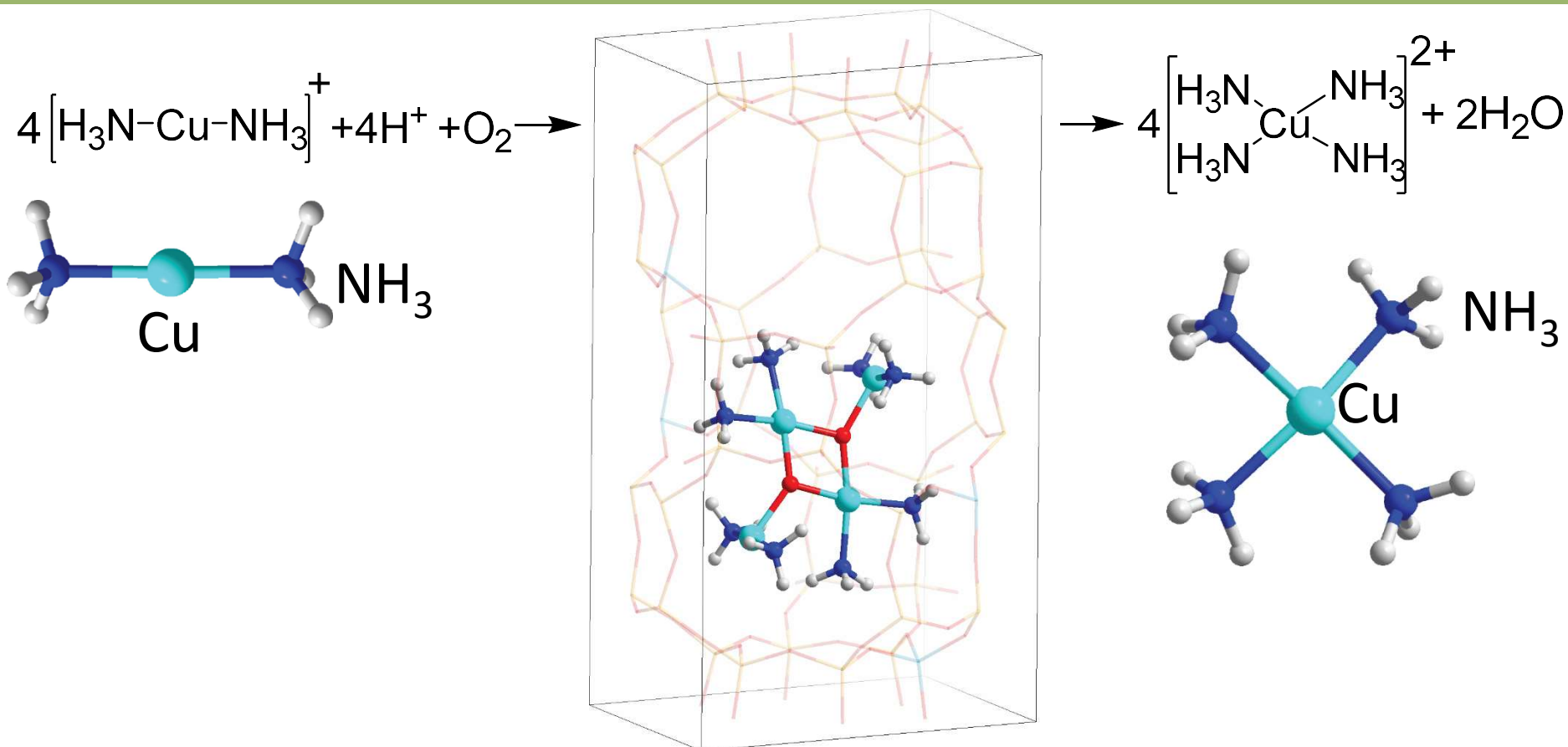
NO、 $\text{NO}_2$  は $\text{Cu}^+$ の酸化を促進しない！！



Cu-CHA, Cu-ZSM-5でも同じ機構です  
Fe-zeoliteの機構は違う(注意！)

# 4個のCu<sup>+</sup> とH<sup>+</sup>を 1個のO<sub>2</sub>で酸化するには？

31

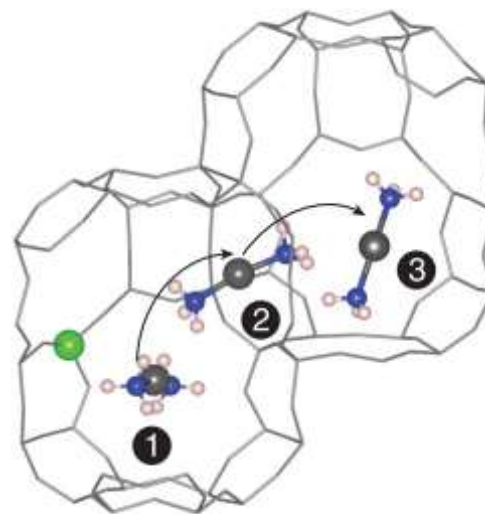
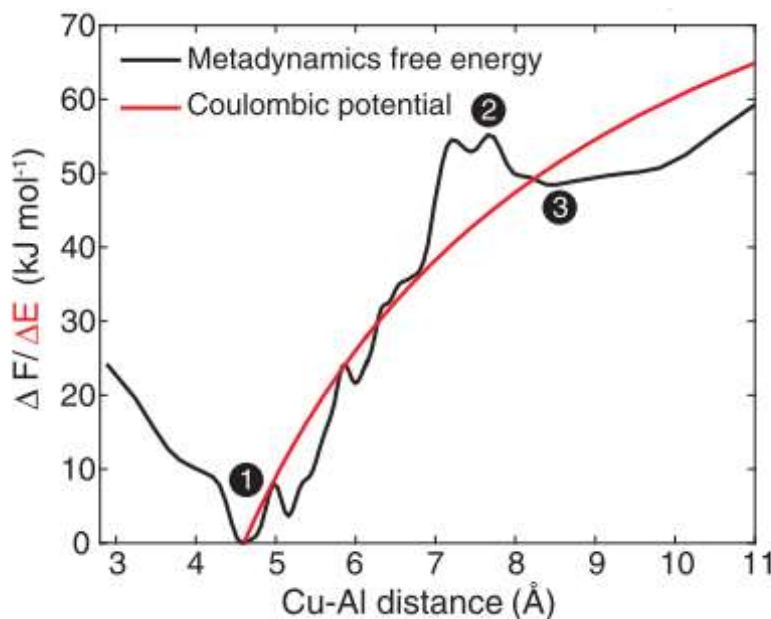


Aft cage中のAl(cu)は4個より少ないが . . .

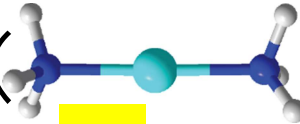
- AFX unit cell (48T, **Si/Al = 11**)
- Periodic DFT by VASP  
(PBE+D3, ENCUT = 500 eV,  $\Gamma$ -point)

# 4つのCu<sup>+</sup>種が1つのケージに集まる！？

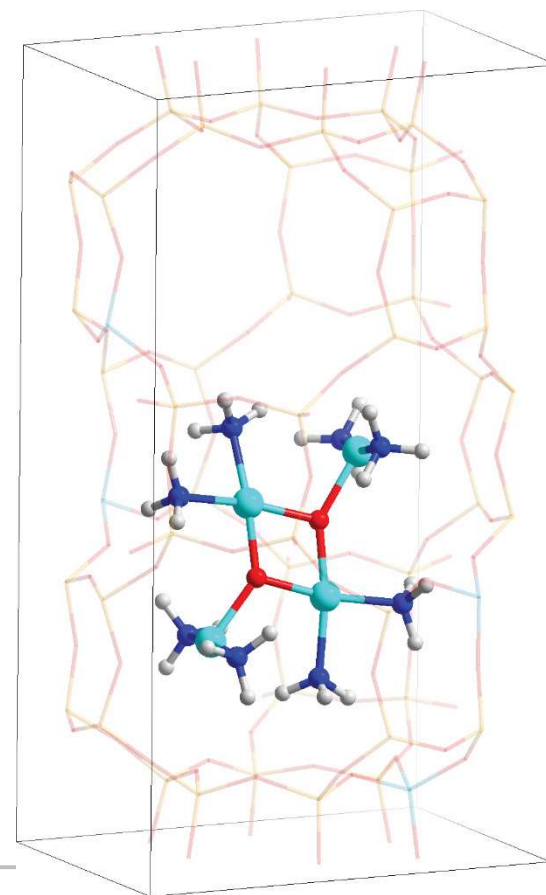
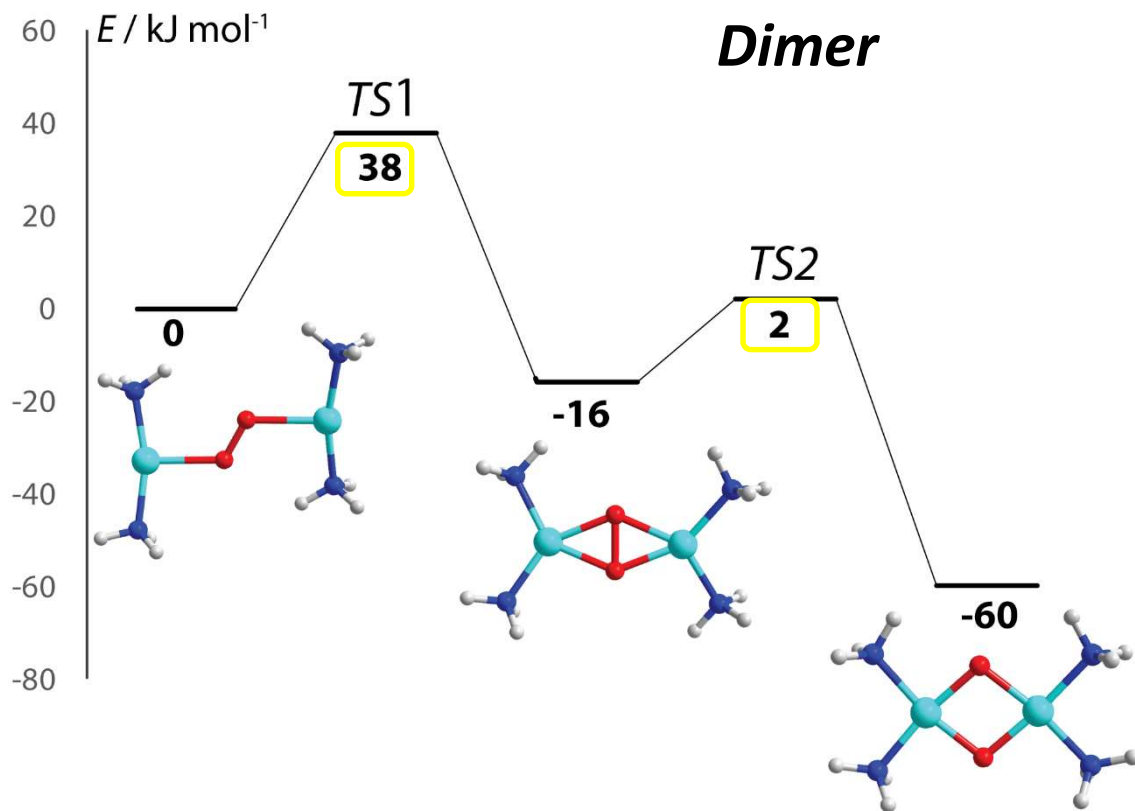
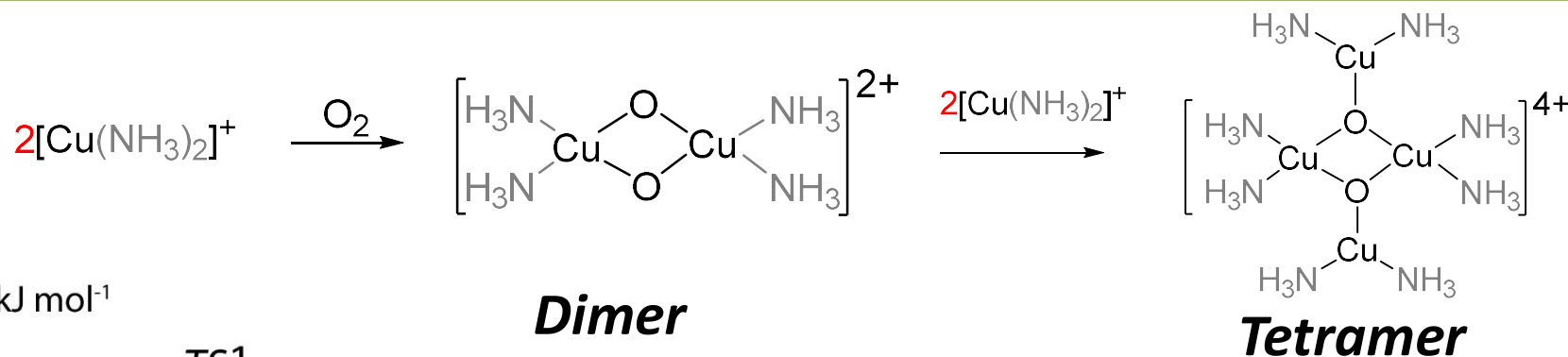
32



*Science* 357, 898, 2017

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (  ) は8員環を通過して簡単に ( $\Delta E^\ddagger = 35$  kJ/mol) 移動できる！

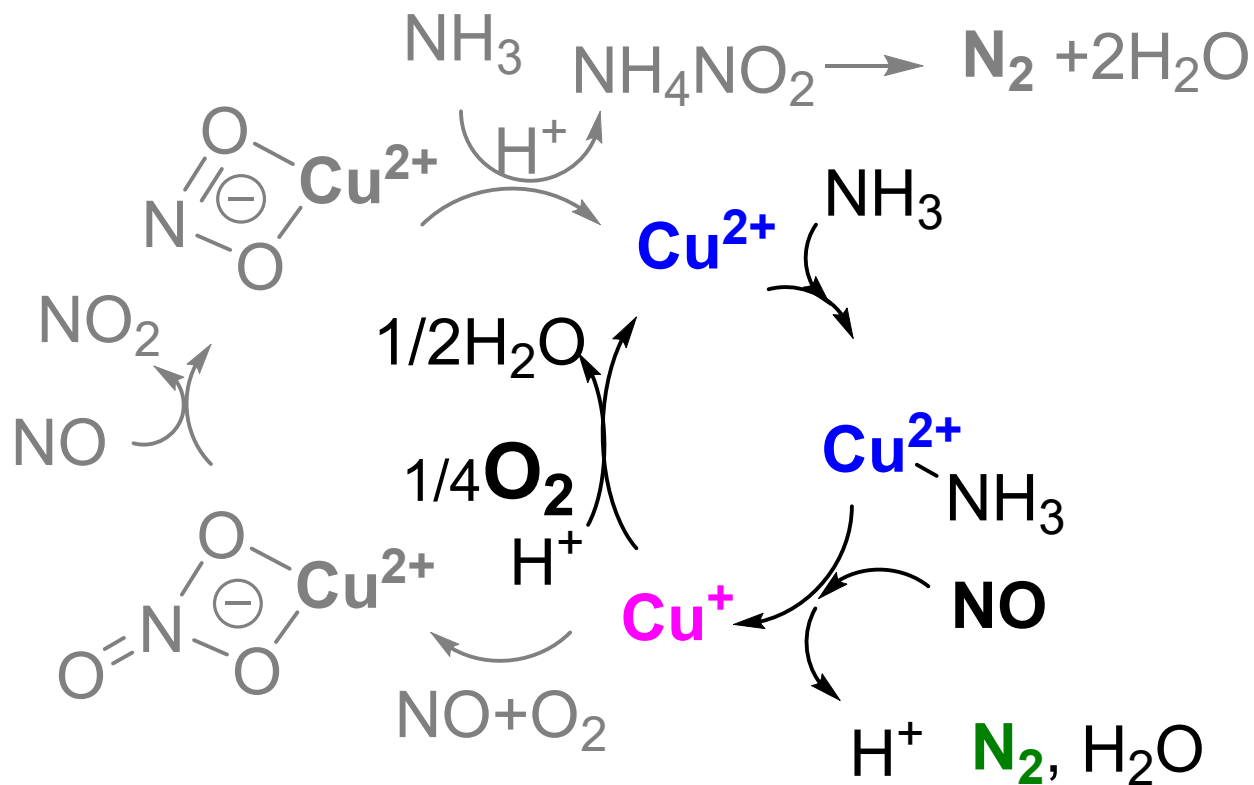




- Zeolite frameworks are omitted for clarity
- Energies in kJ mol<sup>-1</sup>

分光・速度論・計算化学でSCR機構を決定

酸化側でのN<sub>2</sub>生成や  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
はメインルートと無関係！



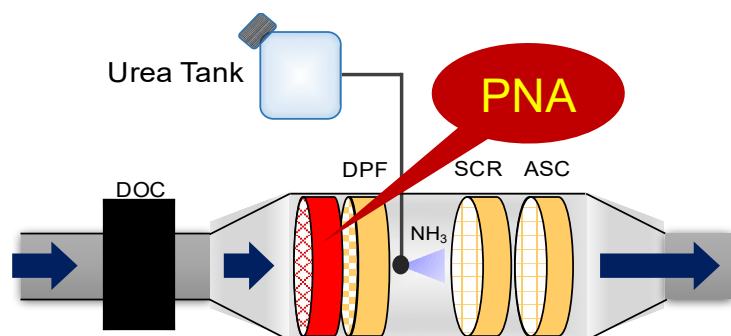
*Catal. Sci. Technol.*, 2020, 10, 3586

*ChemCatChem* 2020, 12, 3050

# リーンNO<sub>x</sub>吸着剤 (Pd-CHA): NOによるバルクPdの原子状分散

前野禅・安村駿作

## Passive NO<sub>x</sub> adsorber (PNA)



- ❖ 低温域 (< 200 °C) でNO吸着
- ❖ 高温域 (> 300 °C) でNO脱離

尿素SCRよりも上流に設置することで低温域におけるNO<sub>x</sub>排出を抑制

塩基系NO<sub>x</sub>吸蔵材よりもSO<sub>x</sub>被毒を受けにくい

## Pd/ゼオライト

ゼオライト内Pdカチオンがリーン条件でNO吸着

K. Okumura, et al., *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 1050.

K. Shimizu, et al., *J. Catal.* 2000, 195, 151.

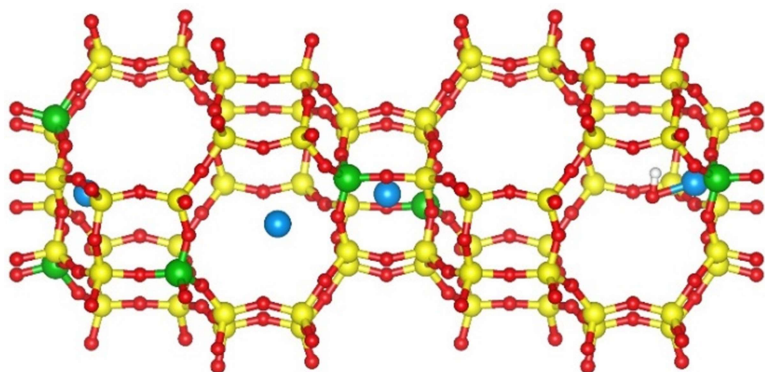
2015年からPd系PNAが流行ってる

Y. Murata, et al., *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2015, 8, 454.

D. Thompsett, et al., *Catal. Lett.* 2016, 146, 1706.

L. Jaeha, et al., *Catal. Sci. Tech.* 2019, 9, 163.

# Pd/CHA: 水熱安定性の高いPNA材



Pore size  $3.8 \times 3.8$  (Å)

## 問題点

液相イオン交換法では導入が困難  
(水和Pdカチオンが大きいから?)

J. Szanyi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 15793.

D. H. Kim, *et al.*, *Cat. Today* 2019, 320, 175.

## 発見!

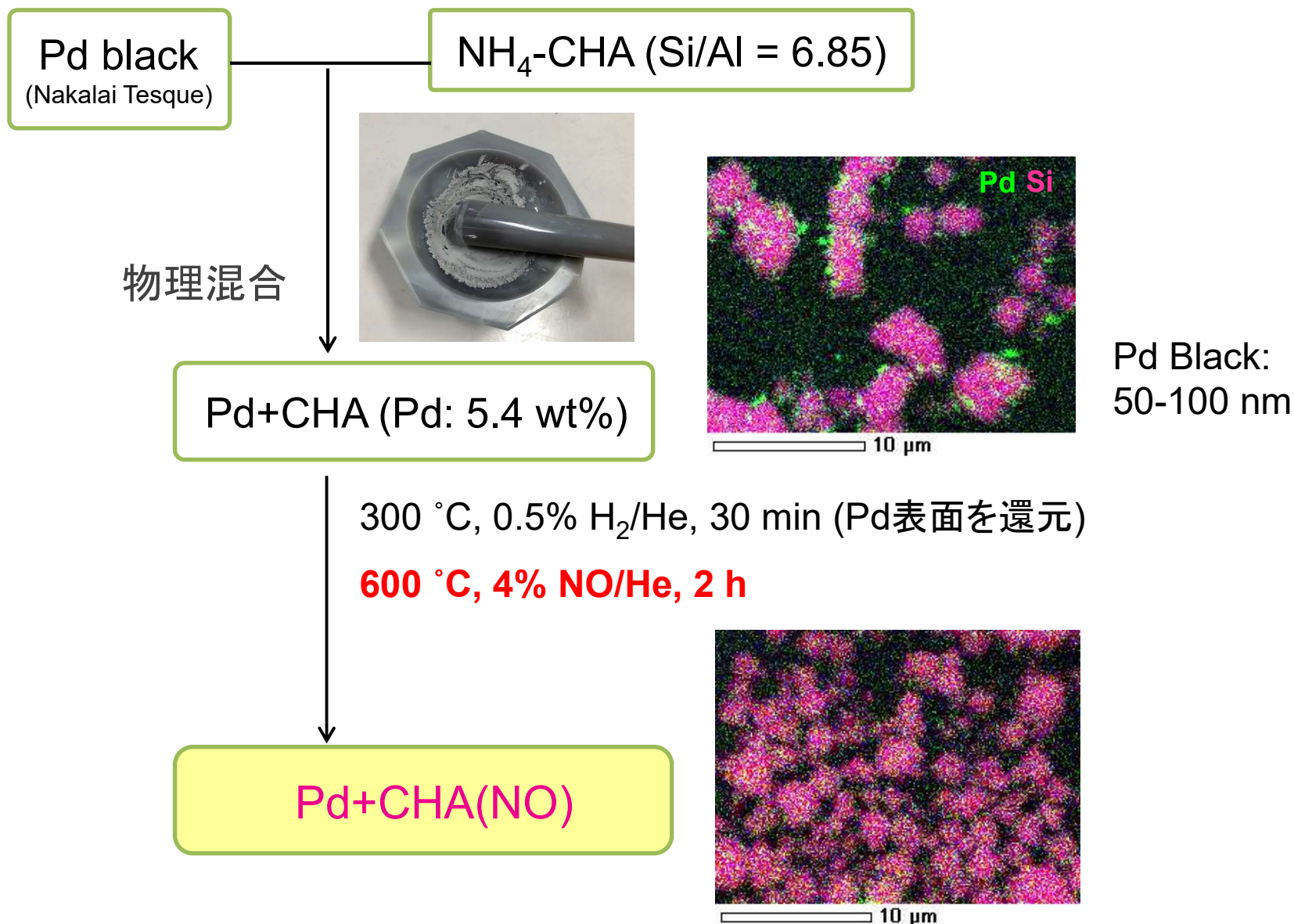
Pd金属粒子/HCHA混合物を600°CでNO処理すると、原子状Pdが細孔内に生成!

従来の湿式法よりも高いPdイオン交換率 → 高いNO吸蔵量

## 本研究

- ・分光法で分散化のメカニズムを解明
- ・NO吸着特性を評価

# Pd black を原料にした固相イオン交換



# 含浸法で調製したPd/CHAでも同様

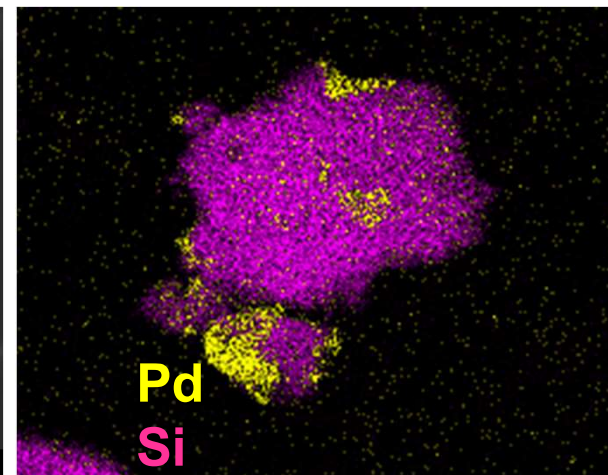
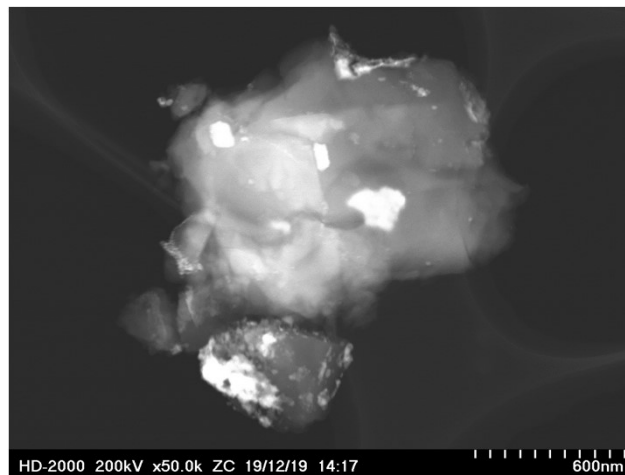
Pd<sub>imp</sub>/CHA

300 °C, 0.5% H<sub>2</sub>

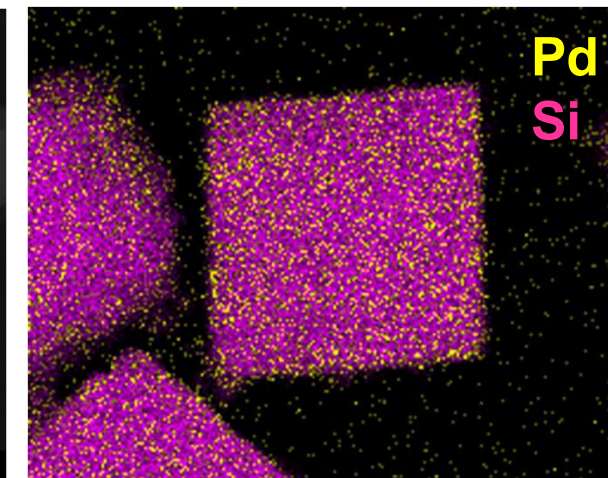
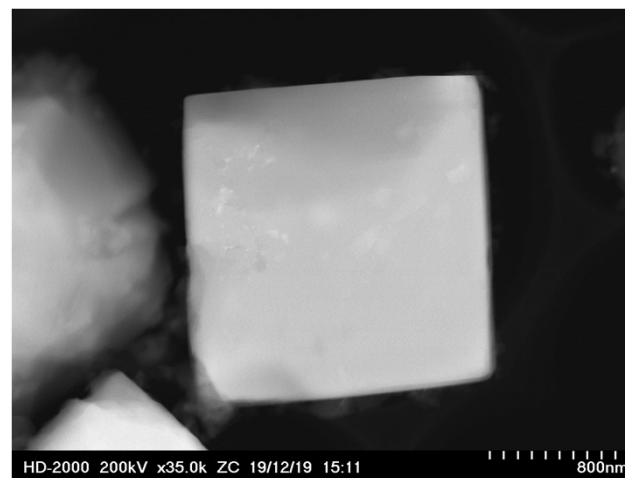
600 °C, 4% NO



Pd<sub>imp</sub>/CHA(H<sub>2</sub>\_NO)



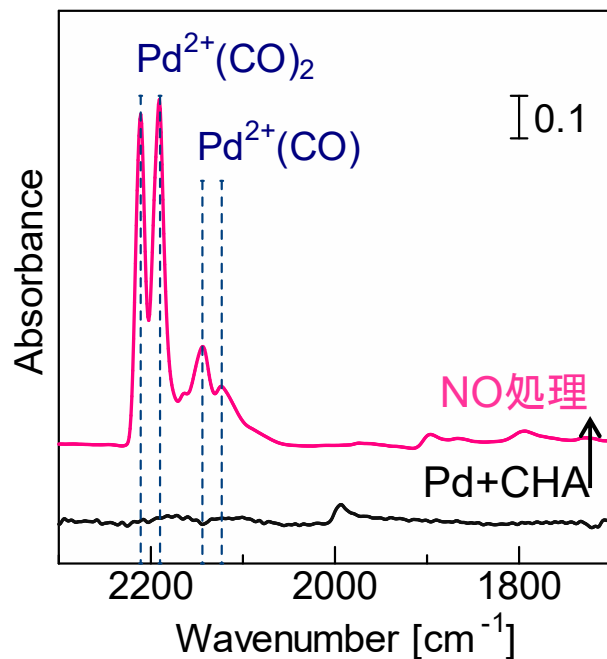
バルクPdO@外表面



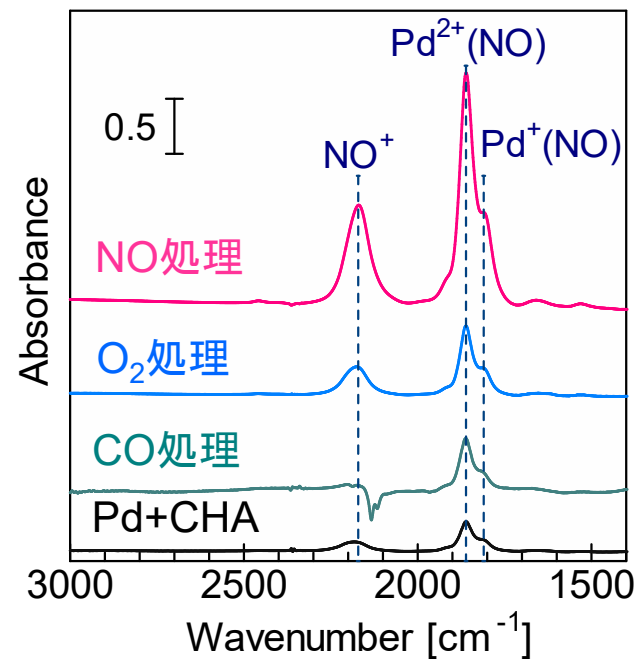
ゼオライト内にPdが分散!?

# Pd<sup>2+</sup>上のNO, COのIR

CO-IR



NO-IR

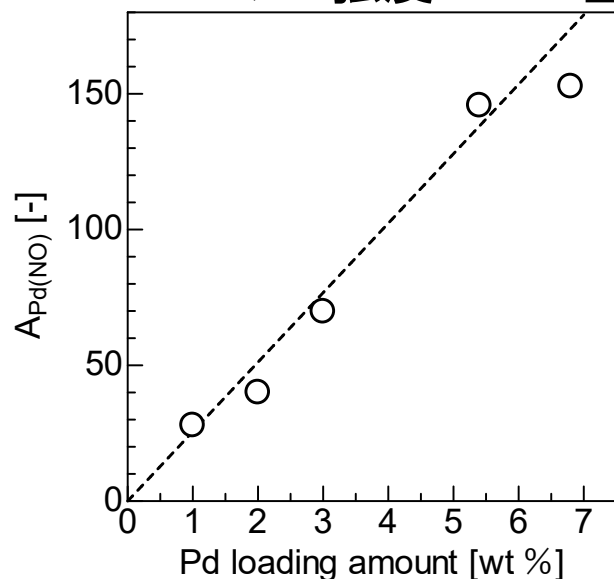


NO処理により金属Pd粒子がzeolite内のPd<sup>2+</sup>イオンに変化

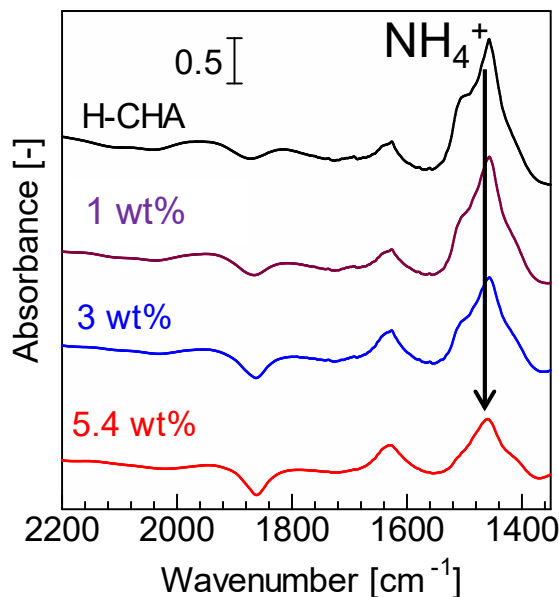


# 担持量の影響

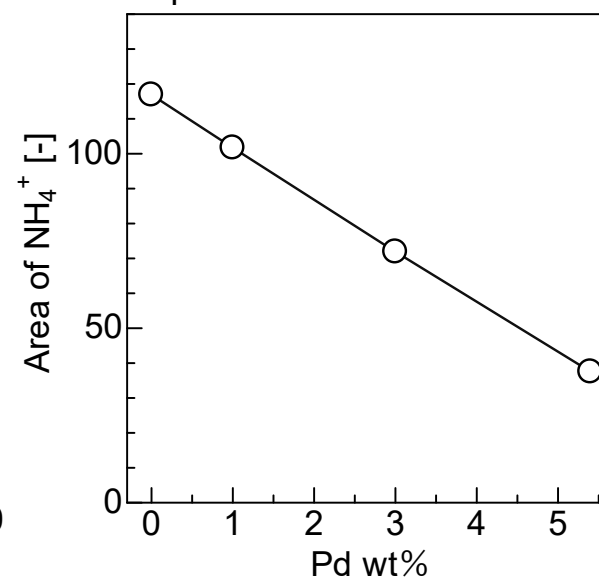
Pd<sup>n+</sup>-NOのIR強度 vs Pd量



NH<sub>3</sub>-IR



NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のIR強度 vs Pd量



5.4 wt% までは、  
担持量の増大に伴い、  
Pdカチオン量も増大

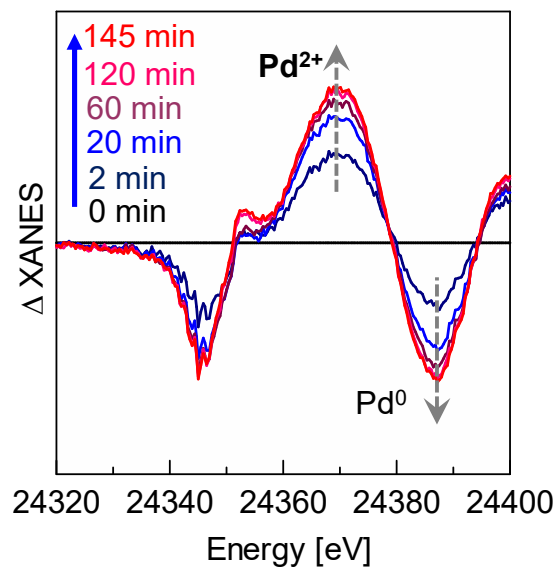
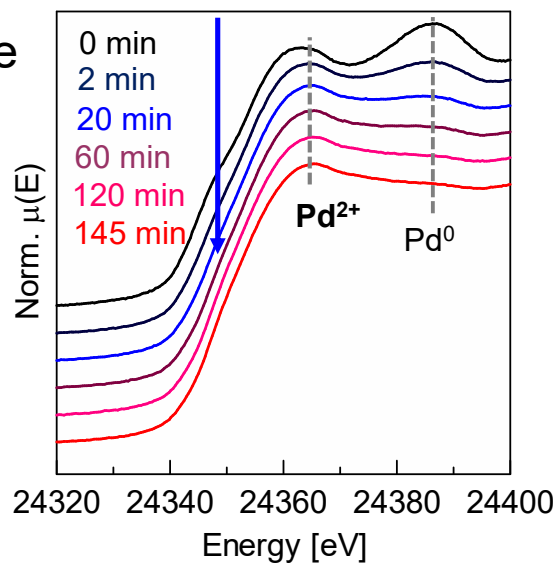
担持量の増大に伴い、Brønsted酸点が減少  
→ **イオン交換サイト上にPdカチオンが固定化**

Sample	Pd担持量	NO/Pd	孤立Pd <sup>2+</sup> 量
Pd <sub>imp</sub> /CHA(H <sub>2</sub> _NO)	5.4 wt%	0.76	4.1 wt%
Pd+CHA(NO)	5.4 wt%	0.76	4.1 wt%
Pd/CHA	5.0 wt%	0.70	3.5 wt%

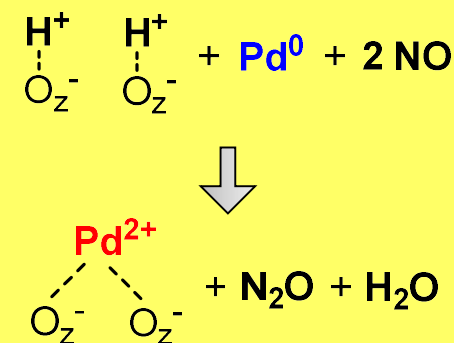
J. Szanyi, et al., *ACIE*. 2018, 57, 16672.

# 高分散化(600°C NO)中の構造変化

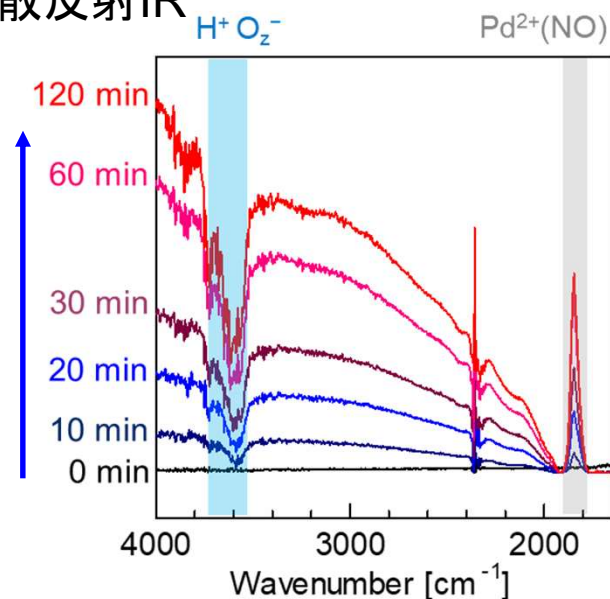
Pd K-edge XANES



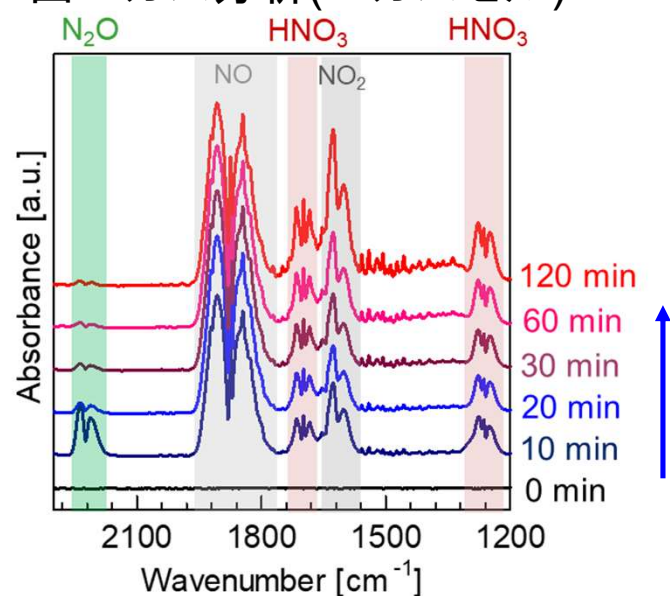
酸化的  
固相イオン交換



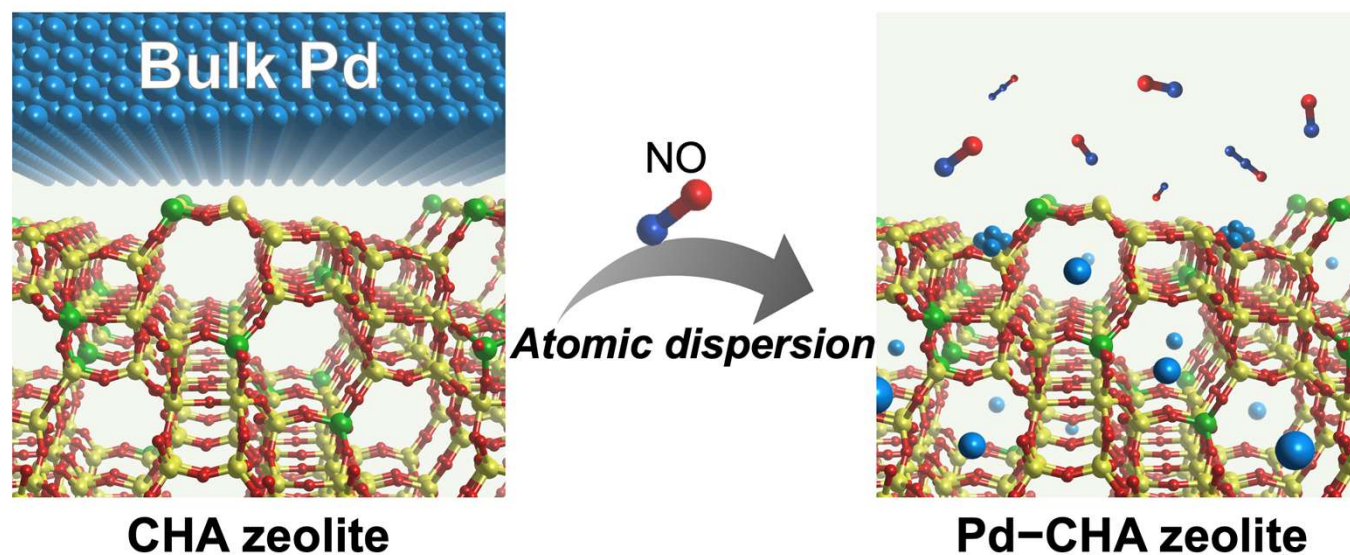
拡散反射IR



出口ガス分析(IRガスセル)



# まとめ



Pd metalはNOとの反応により、ゼオライト内Pdカチオンとして分散化

Pd blackを原料にした固相イオン交換反応による調製が可能

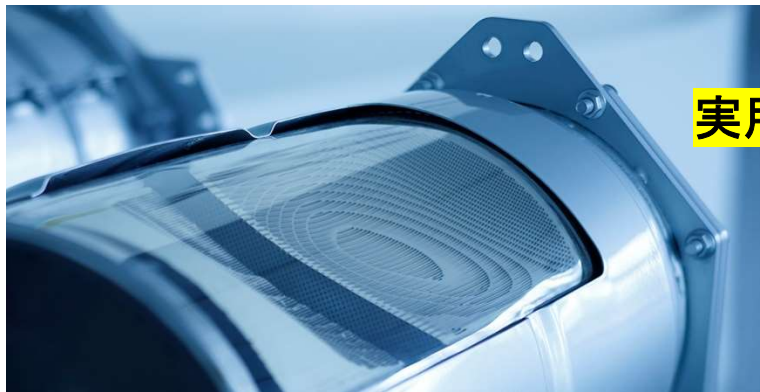
従来よりも高い担持量(4 wt%)で、CHAゼオライト内にPdカチオンを導入

# SCR用Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 雰囲気変動によるAgの可逆的凝集・再分散

窪田博愛, 清水研一

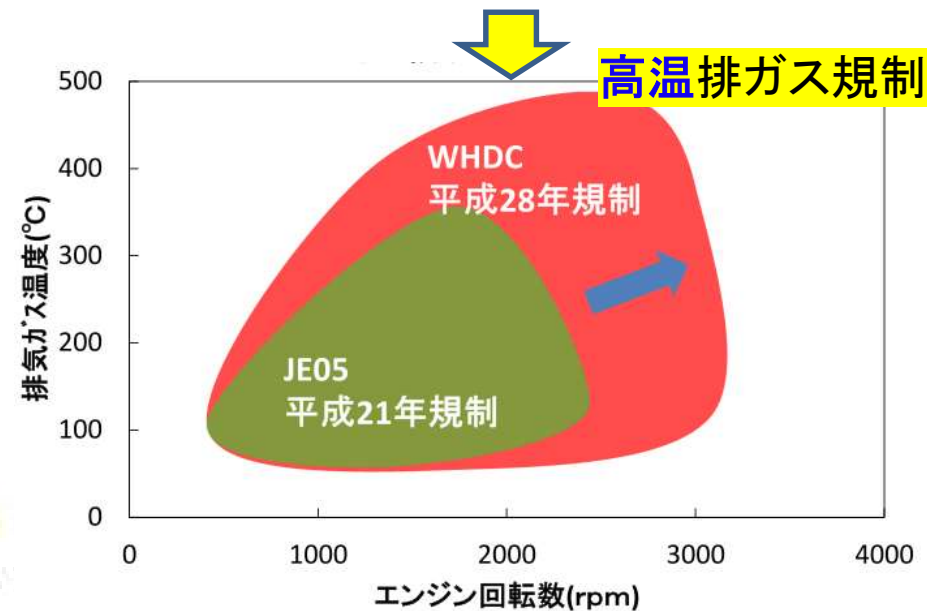
## キャタラー、HC-SCRシステム

- ・日野の小型トラック「デュトロ」に搭載
- ・尿素水なしで平成28年排出ガス規制をクリア



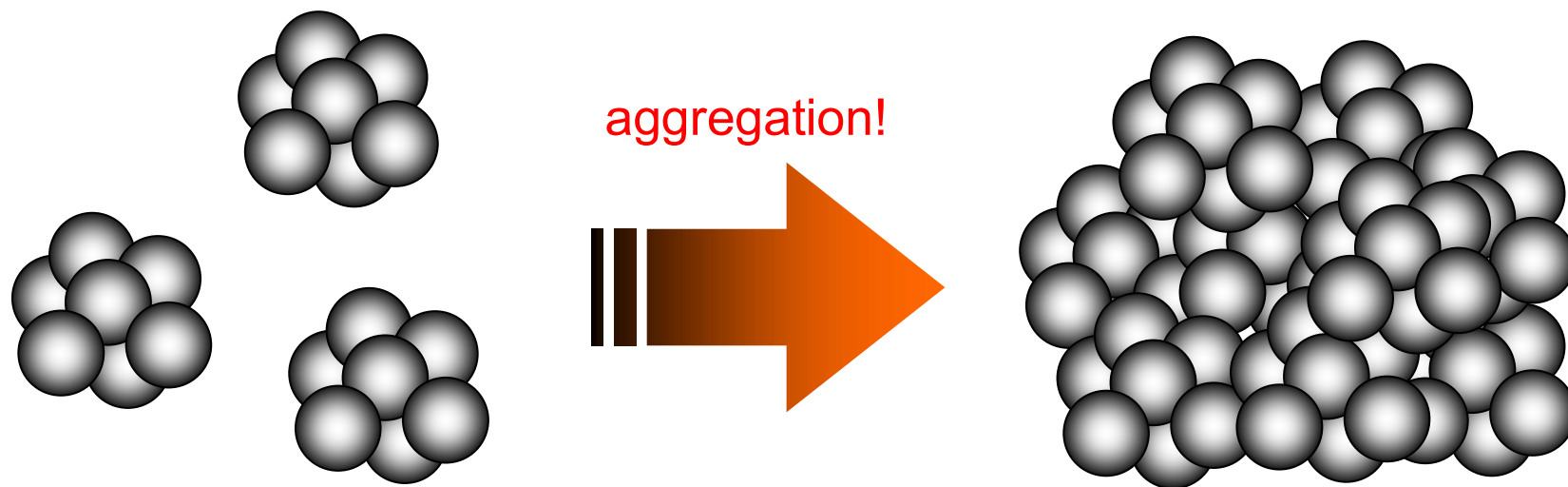
実用化

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が液体HCによるNO<sub>x</sub>還元にも有効！  
但し、**高温**限定(1999, Satsuma, Shimizu)



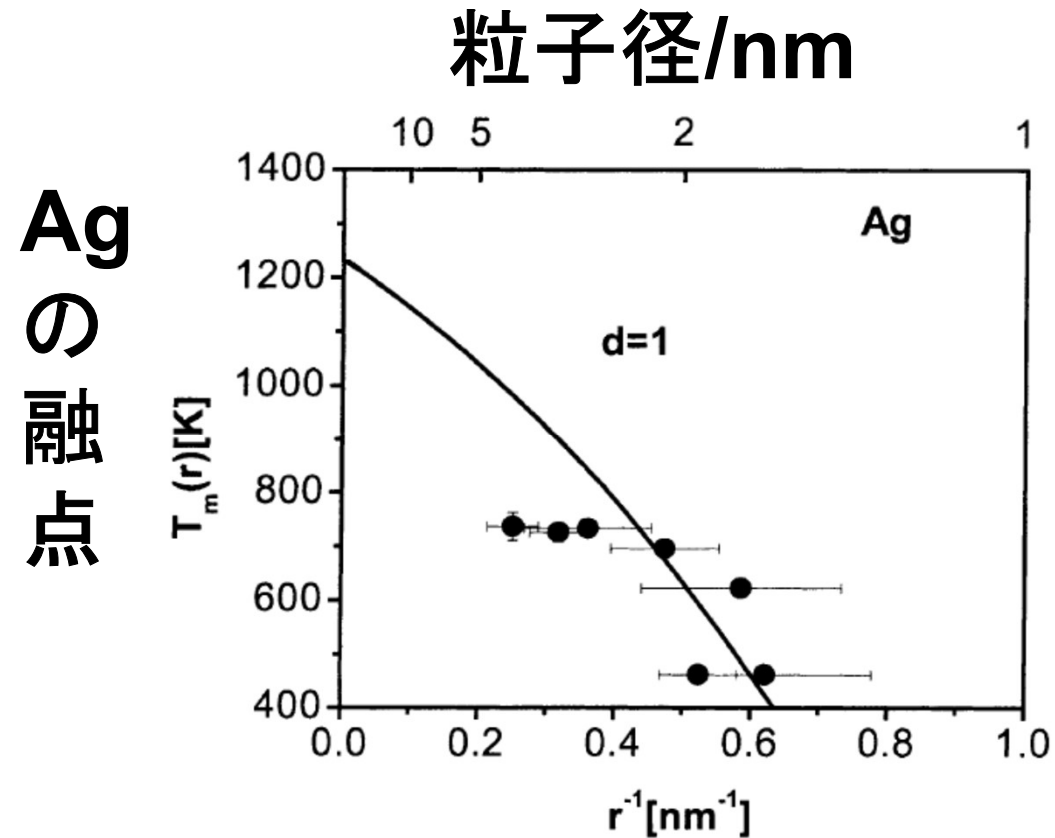
<https://www.cataler.co.jp/aee2018/diesel/hc-scr.php>

Agの融点 = 962 °C



# 粒子径が小さいほど、表面エネルギー大（低融点）

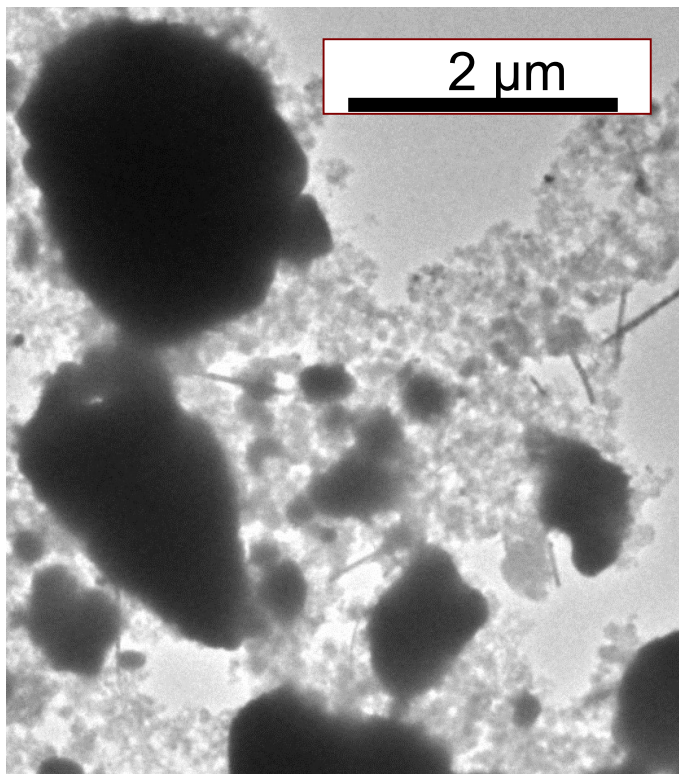
*Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 225



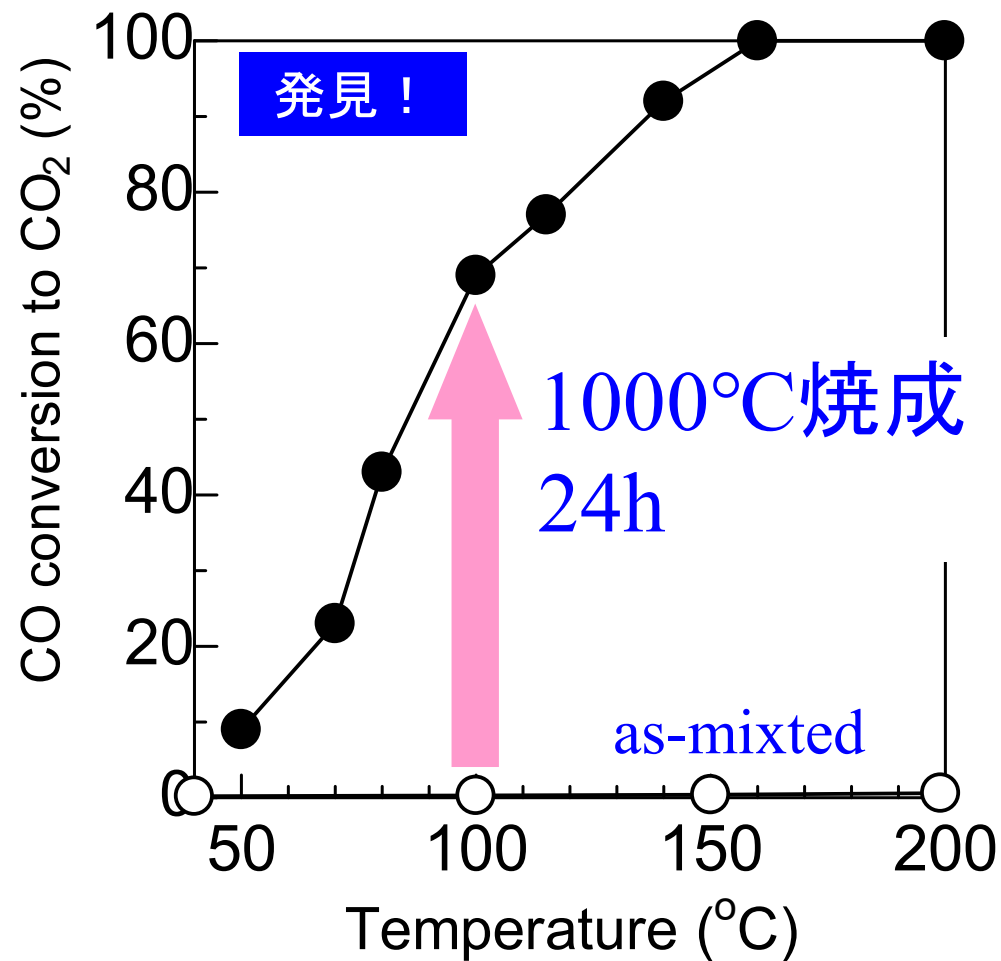
担体が無い場合、2nmのAgの融点は、400°C

【仮説】アルミナ担体がAgをアンカー？

# Ag粉と $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合物を1000°Cで焼いてみたら・・・



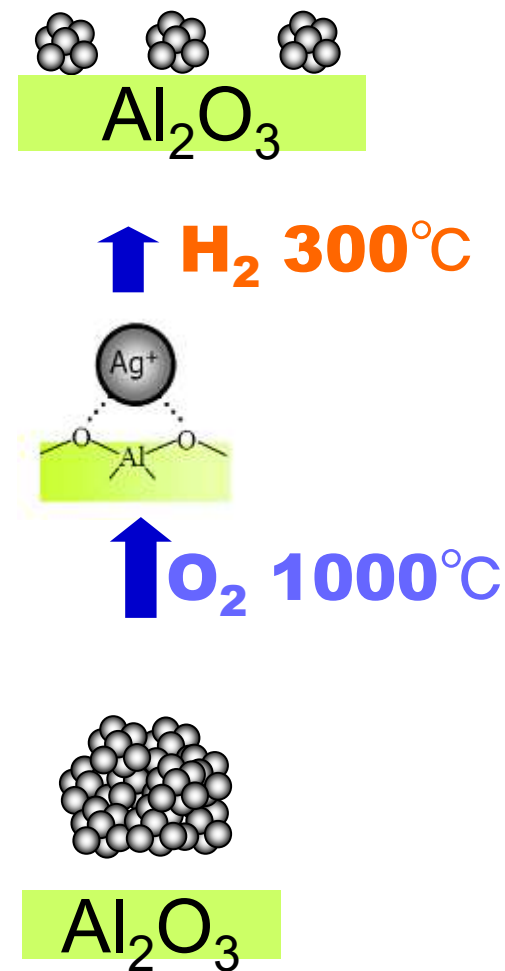
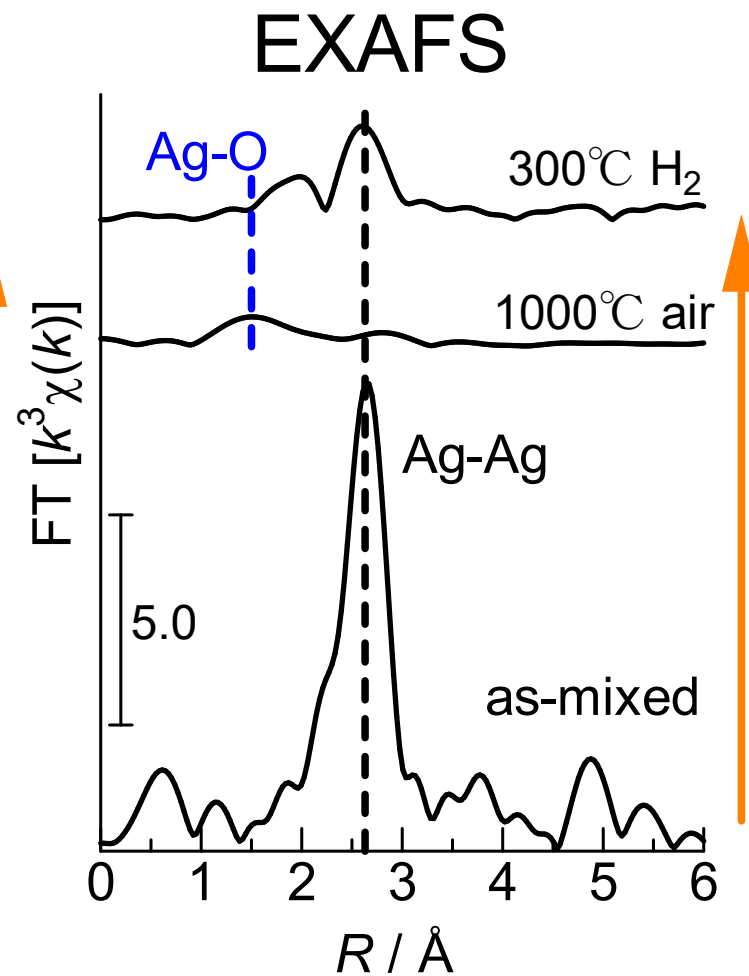
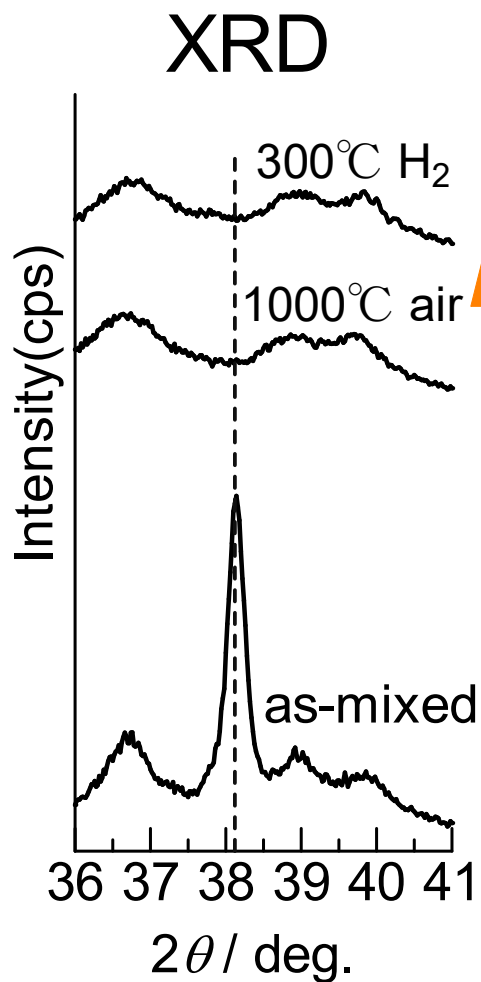
この水平幅 日付  
8.5  $\mu\text{m}$  11/03/09, 19:31



**CO酸化活性が発現!**

高温焼成でAgの構造が変化したはず

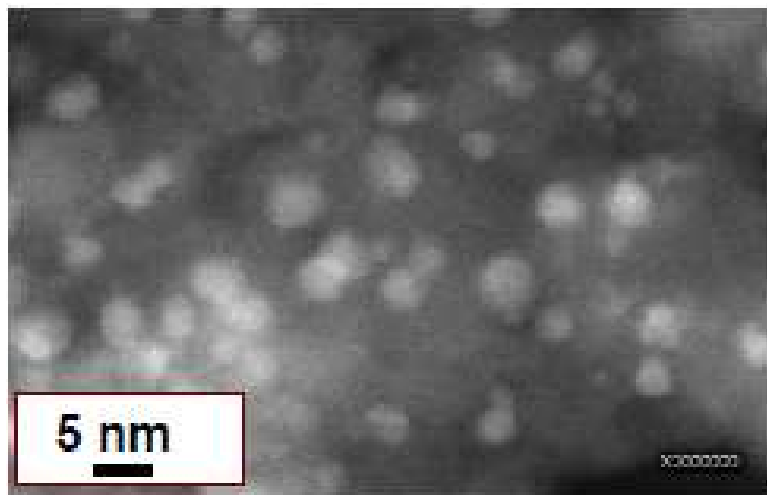
# 処理前後Agの構造をXRD, XAFSでしらべると



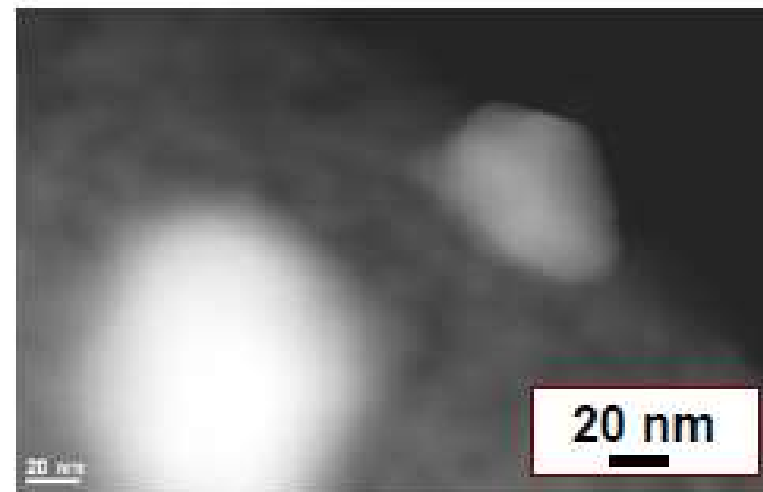

Ag粉(5wt%)とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
の混合物




# 再度、シンタリングさせても、1000°C焼成で再分散



900°C  
H<sub>2</sub>



100~300°C  
CO or H<sub>2</sub>

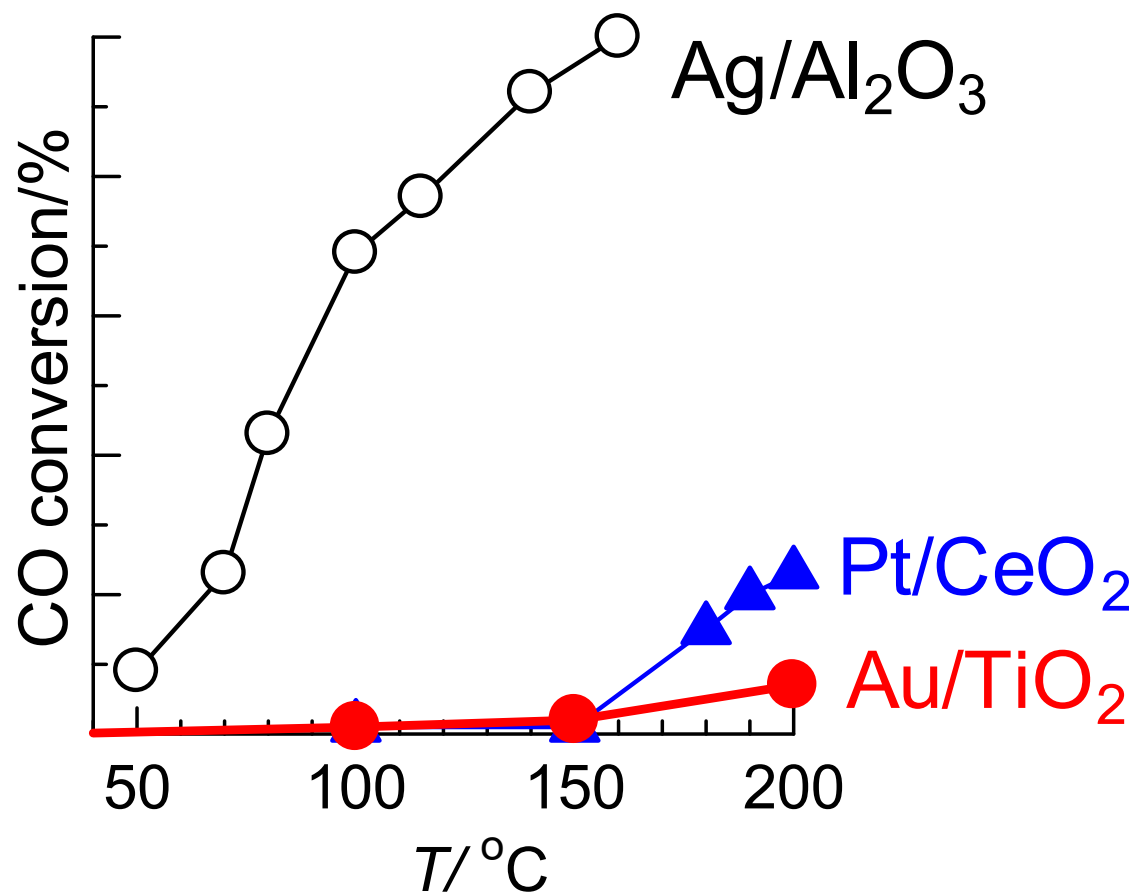


1000°C air



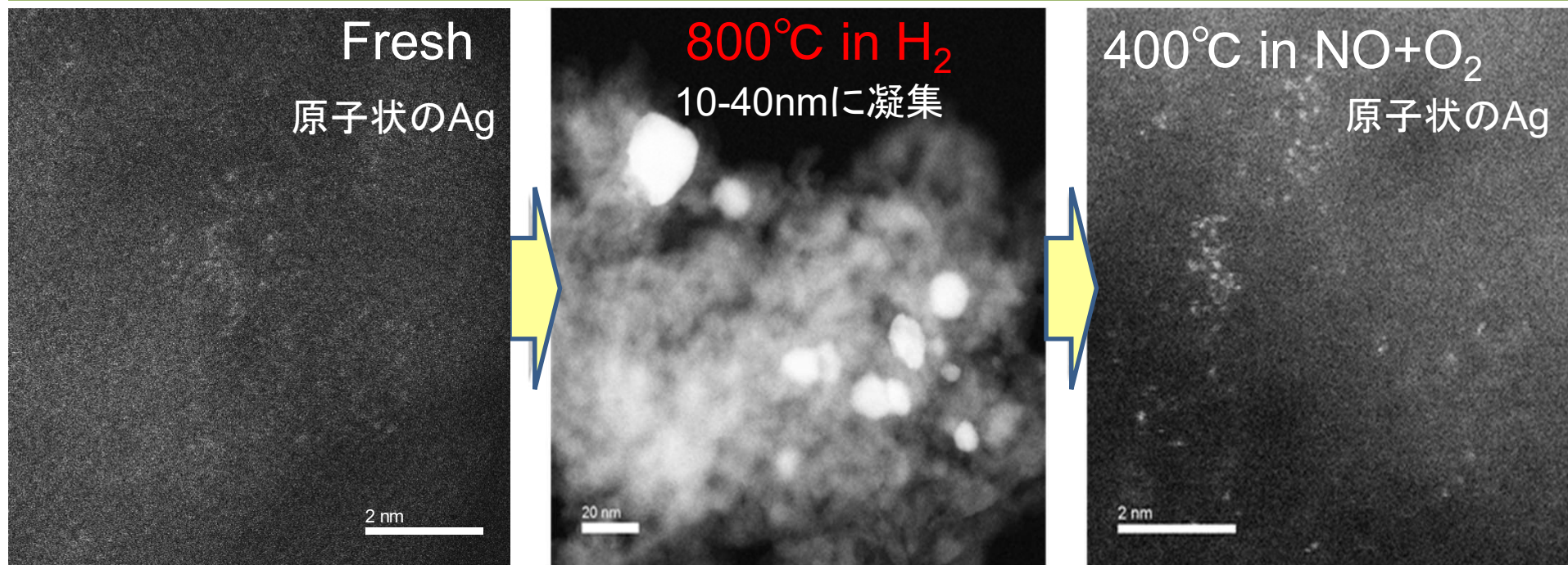
# 非白金族系の自己再生触媒（初めて）

900°C H<sub>2</sub>還元, 1000°C再焼成後

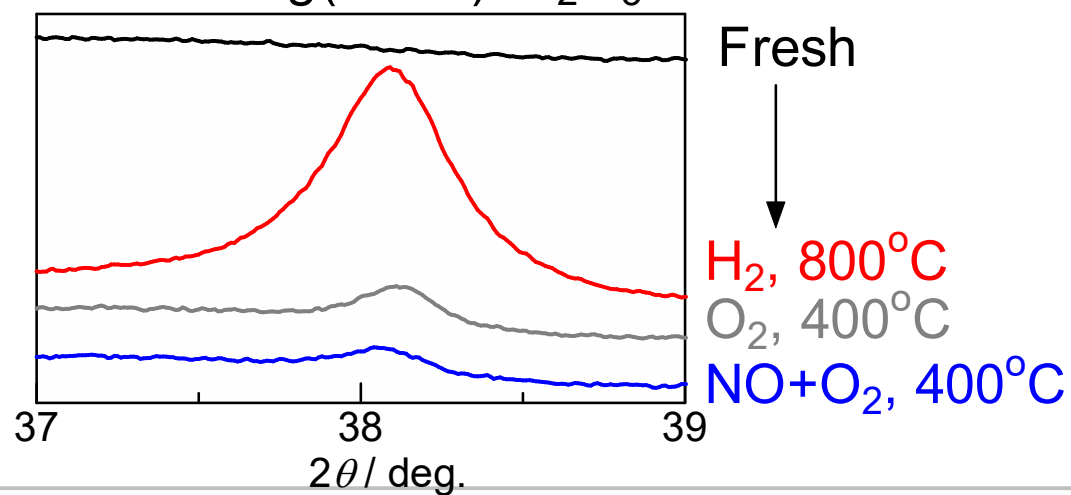


K. Shimizu, *ChemCatChem*, 2010

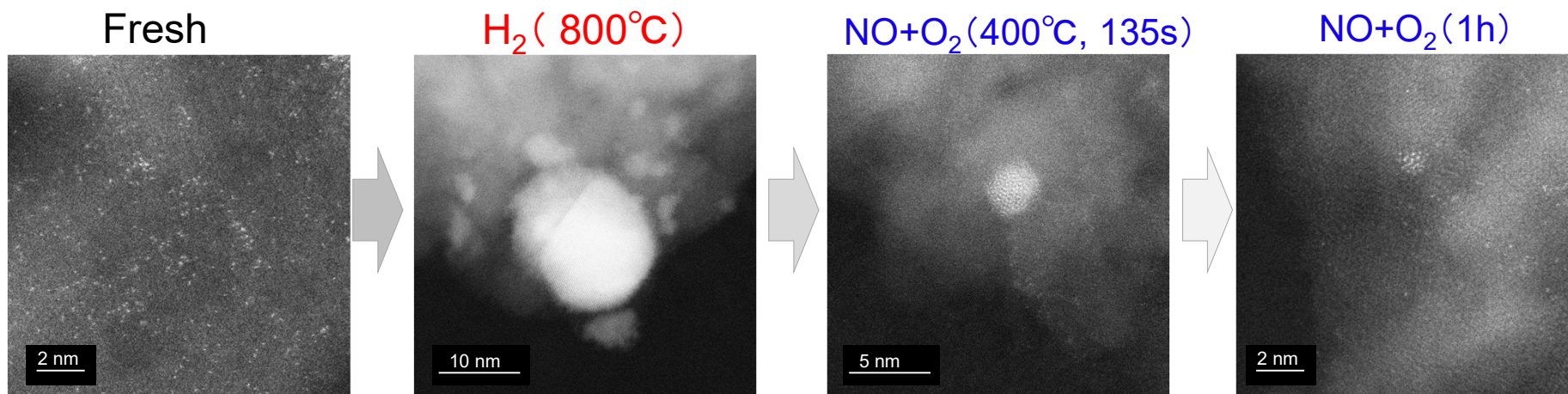
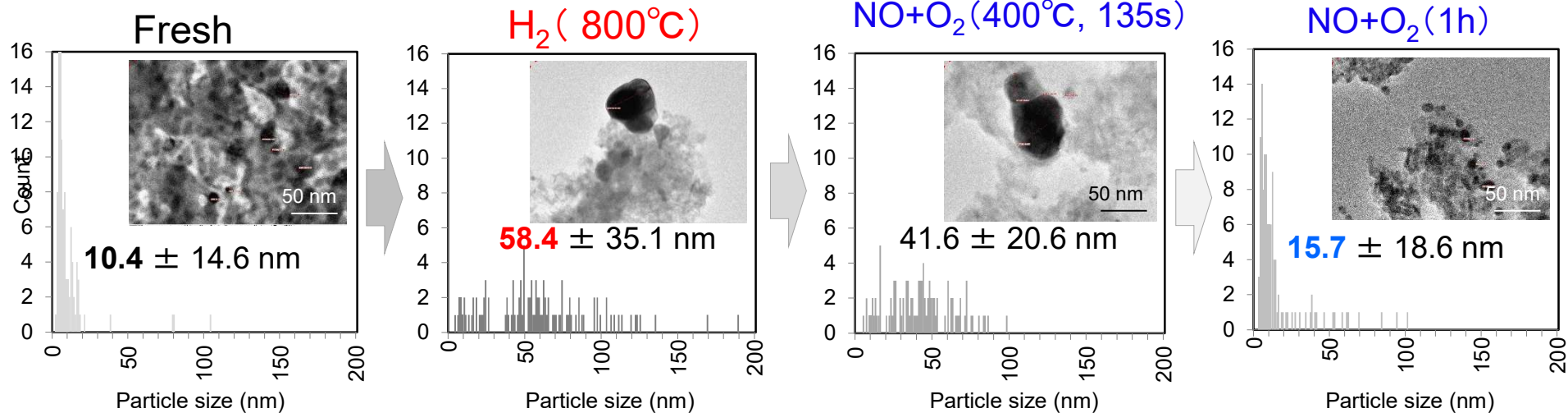
# Ag(3wt%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のSTEM



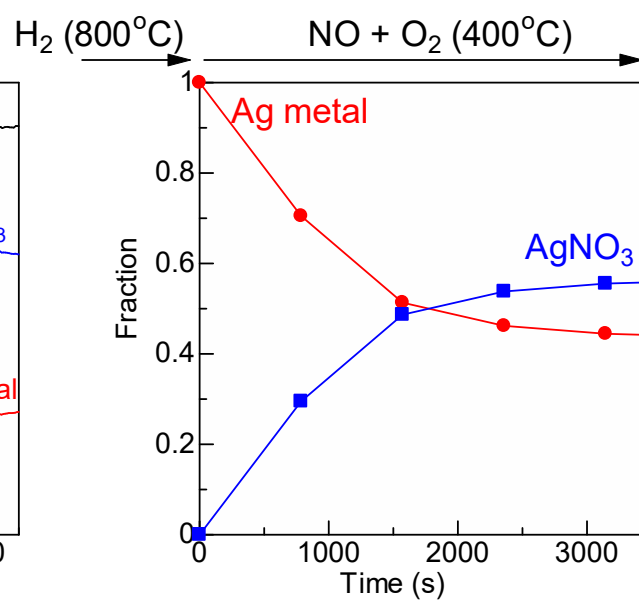
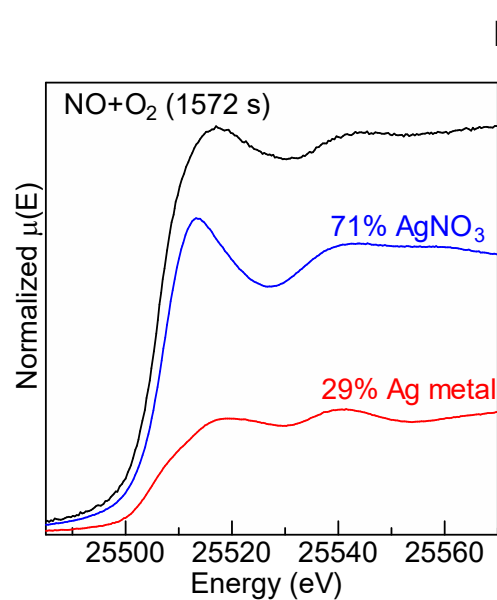
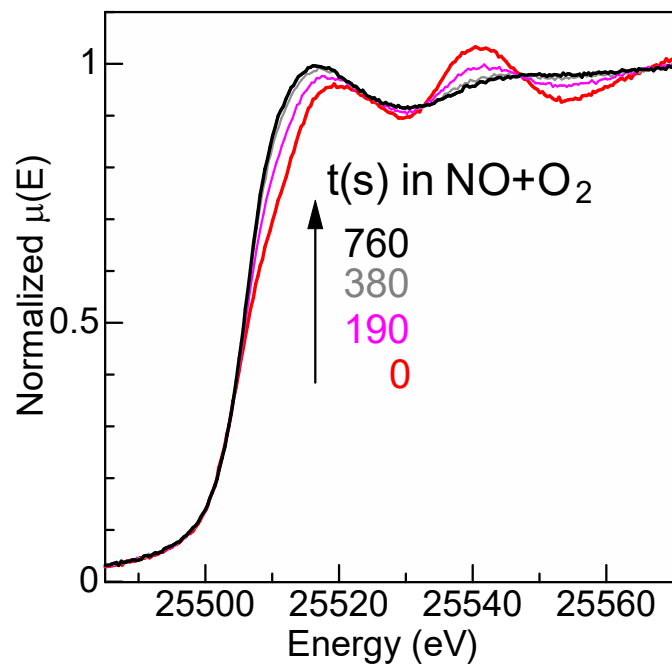
XRD of Ag(3wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



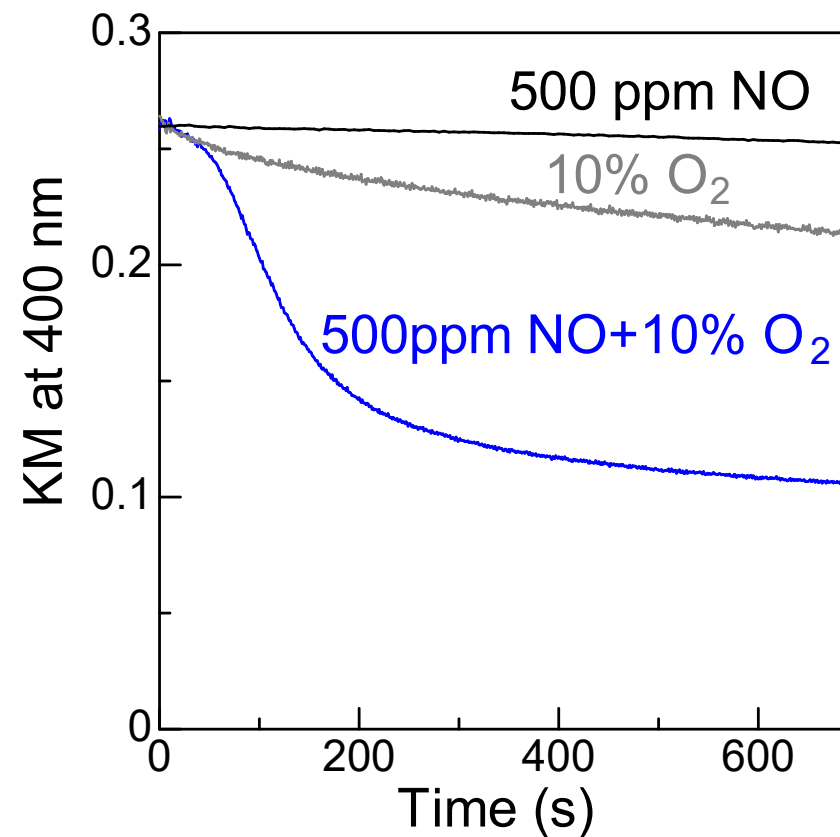
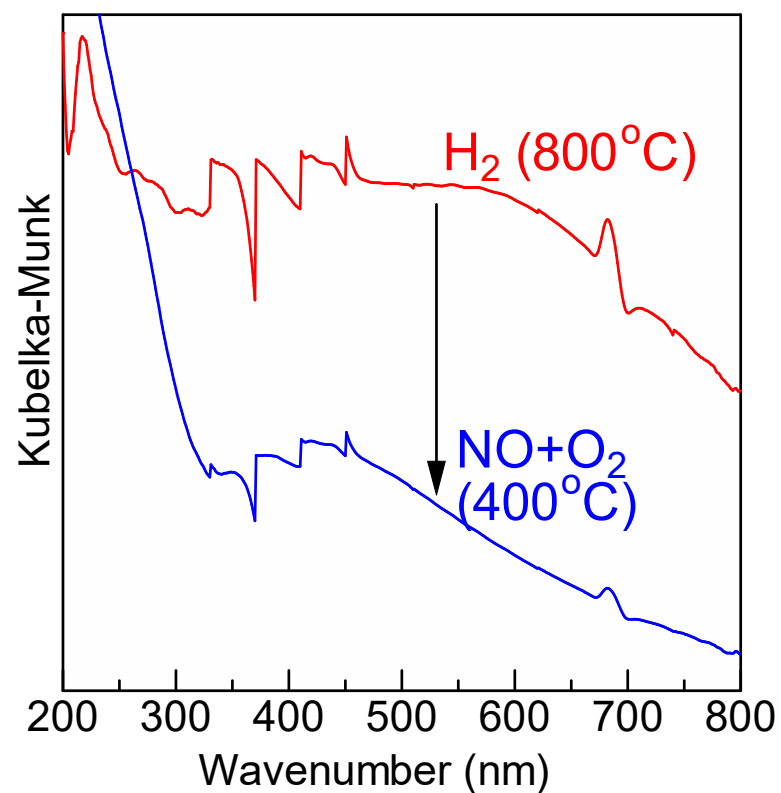
# Ag(10wt%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のTEM, STEM



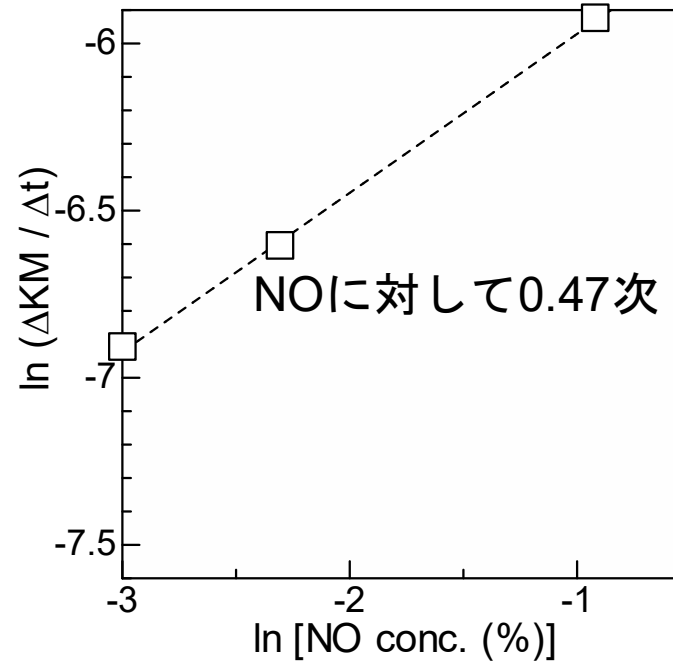
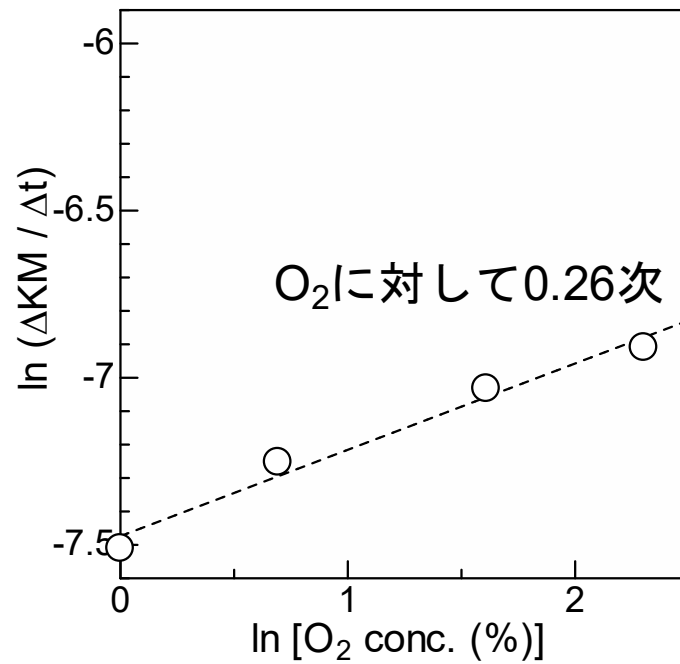
# NO+O<sub>2</sub>処理中(400°C)のin situ XANES



# 金属Ag減少速度に対する酸化ガス( $\text{NO}+\text{O}_2$ , $\text{O}_2$ )の影響(in situ UV-Vis)

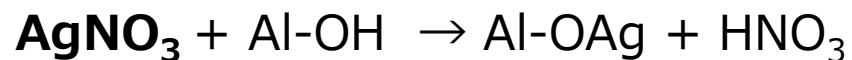
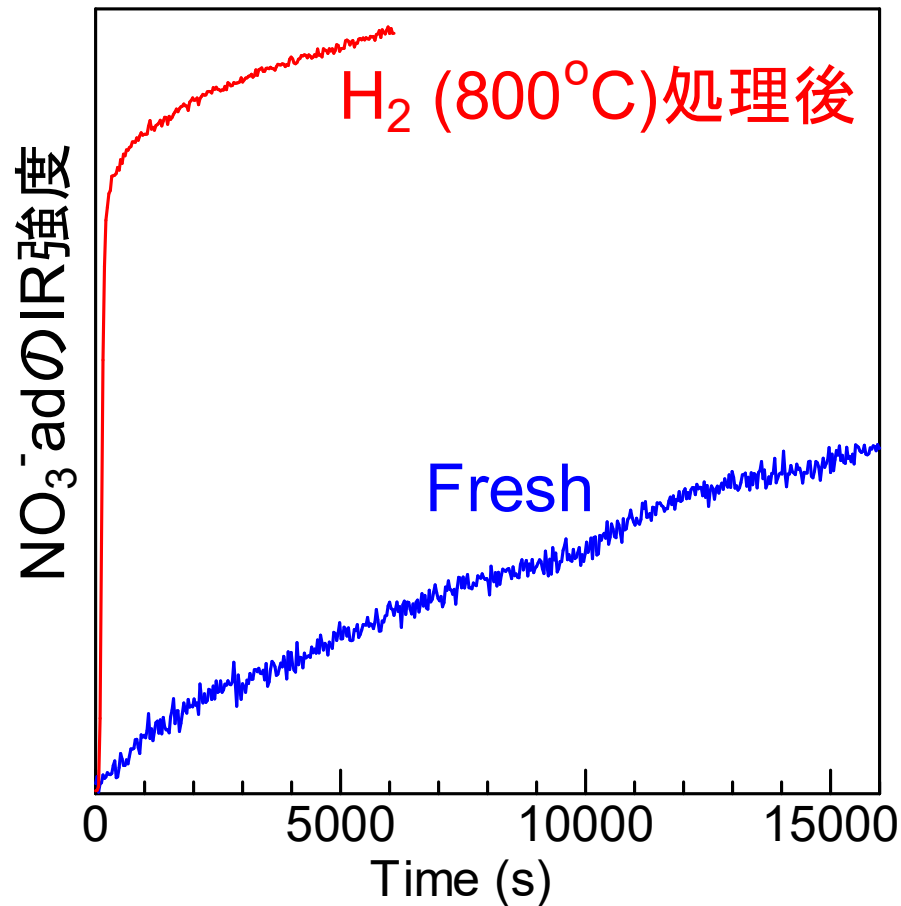


# NO+O<sub>2</sub>(400°C)中での金属Ag減少速度の分圧依存 (in situ UV-vis)



O<sub>2</sub>とNOの両方がAg金属粒子のAg<sup>+</sup>への分散に関与する

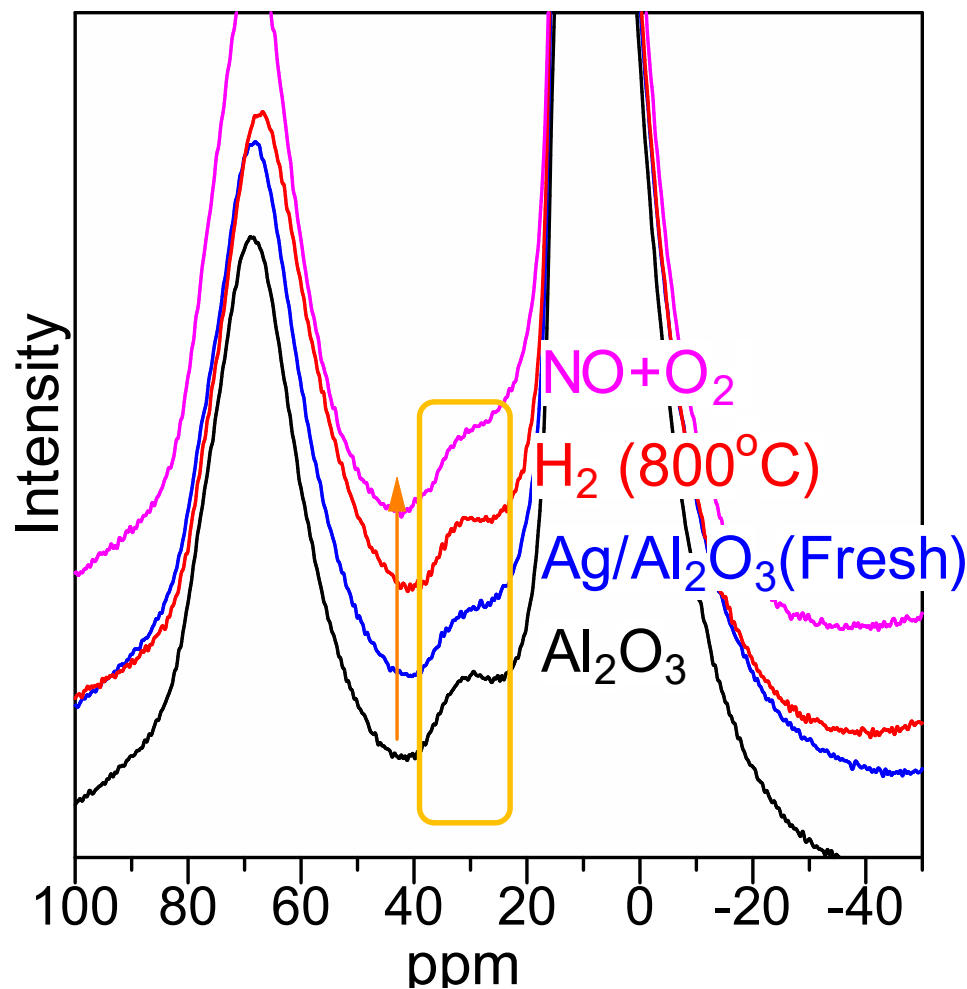
# NO+O<sub>2</sub>中のin situ IR (400°C)



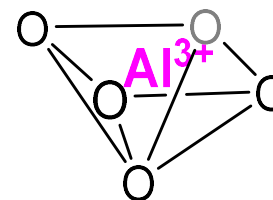


# Ag担持→凝集→再分散: $\text{Al}_2\text{O}_3$ のアンカーサイトは変化するのか?

$^{27}\text{Al}$ -NMR of  $\text{Ag}(3\text{wt}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$



表面の5配位 $\text{Al}^{3+}$  site



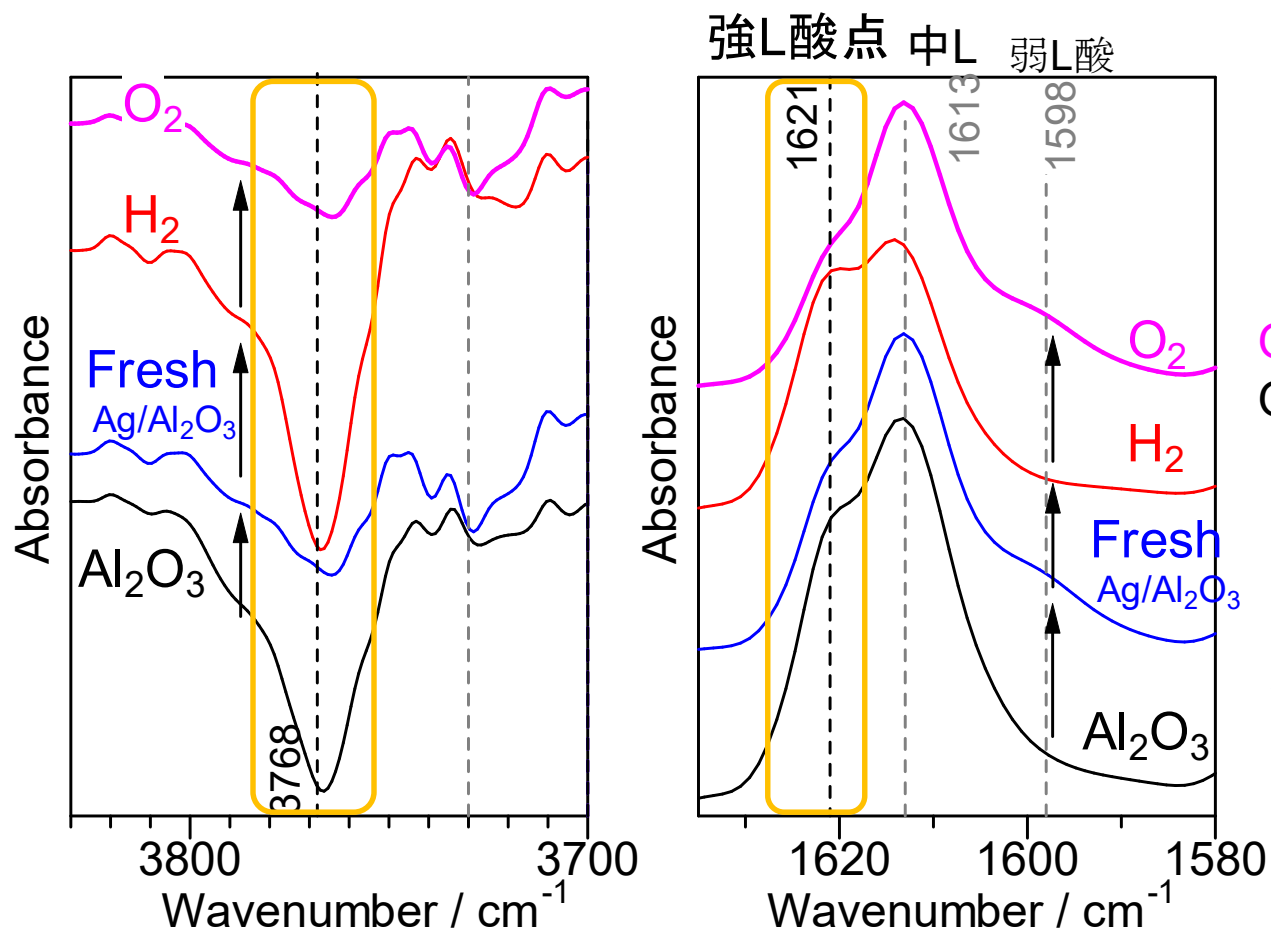
$\text{NO}+\text{O}_2$ 処理で $\text{Al}^{3+}_{\text{penta}}$ のピークが減少

高温還元により $\text{Al}^{3+}_{\text{penta}}$ のピークが増加

Ag担持により $\text{Al}^{3+}_{\text{penta}}$ のピークが減少

# Ag担持→凝集→再分散: $\text{Al}_2\text{O}_3$ のアンカーサイトは変化するのか?

Pyridine 吸着IR (200°C)

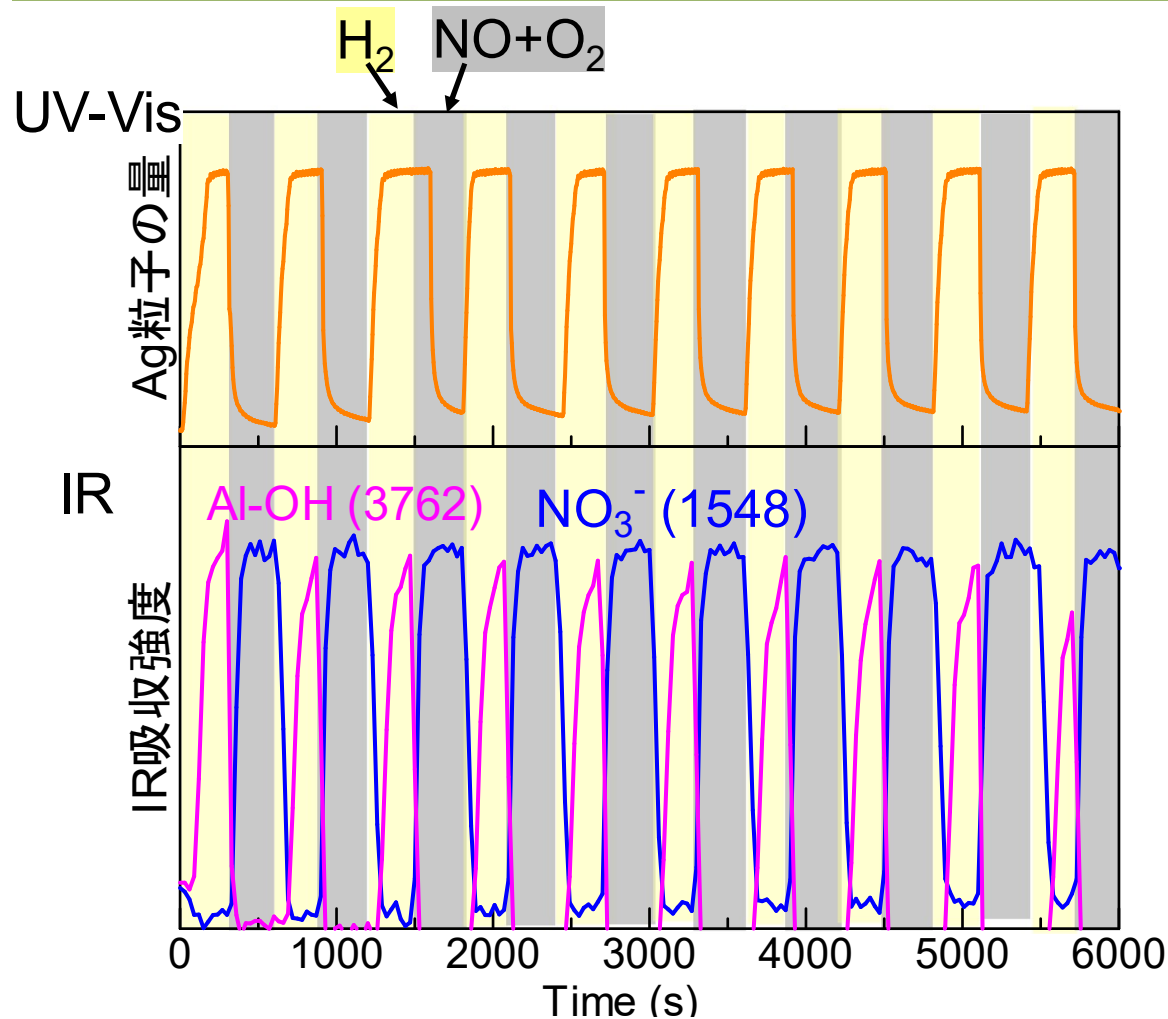


$\text{O}_2$ 処理により、  
OH基と強いLewis酸点が減少

高温還元により、  
OH基と強いLewis酸点が増加

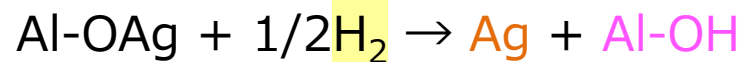
Ag担持により、  
OH基と強いLewis酸点が減少

# H<sub>2</sub> ⇌ NO + O<sub>2</sub> 交互導入時のin situ UV-vis/MS, IR (600°C)



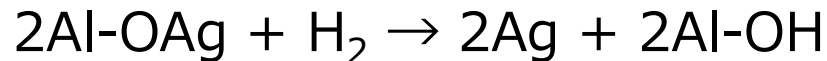
Agの凝集⇔原子状分散が  
可逆的に起こる

- H<sub>2</sub>: AlOHが増加  
Ag-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が減少  
Ag粒子増加
- NO+O<sub>2</sub>: AlOHが減少  
Ag-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が増加  
Ag粒子増加

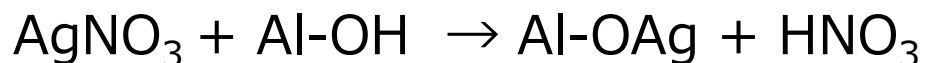


## 結論: Agの凝集・再分散メカニズム

### 【凝集】



### 【分散】



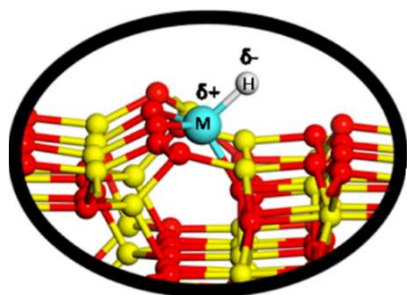
O<sub>2</sub>中



# CHAゼオライト内Inヒドリドを触媒活性点とする 選択的エタン脱水素反応

安村駿作・前野禅

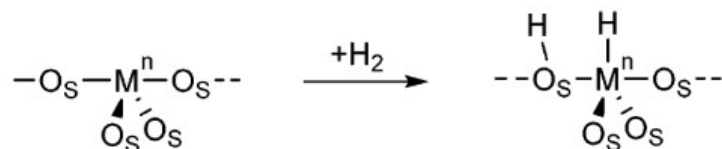
# 表面金属ヒドリド



- 水素化・脱水素反応の活性点や中間体として作用する
- 不安定性かつ複雑な構造を有する
- 新規ヒドリド種の構造解析と触媒作用解明は未だ困難

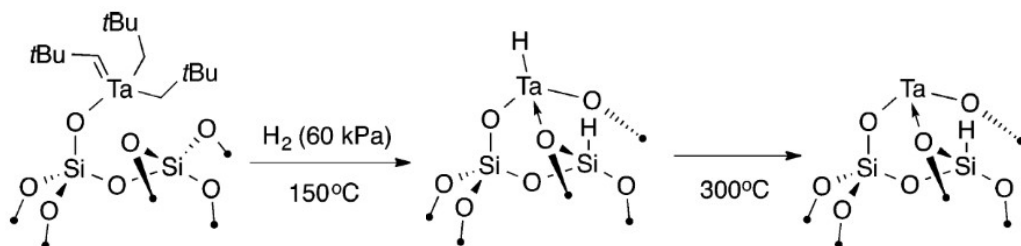
C. Copéret et al.,  
Chem. Rev. 2016, 116, 8463–8505

## ➤ 金属-酸素結合でのH<sub>2</sub>の不均等開裂



不均一な固体表面では  
ヒドリド種の構造制御が困難

## ➤ 表面有機金属化学を利用した手法

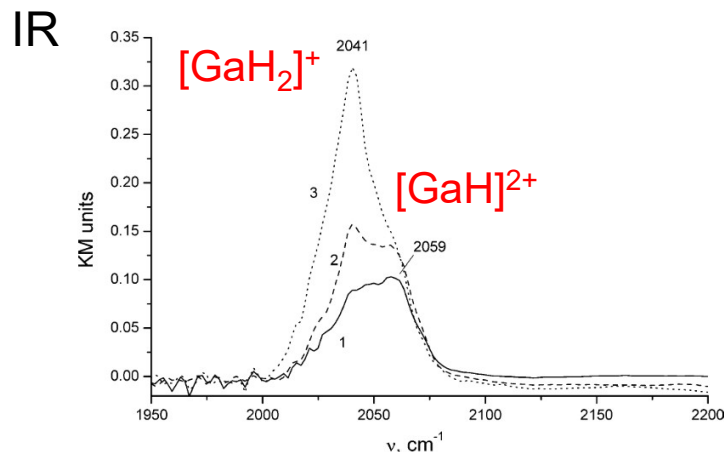


均一なヒドリド種が生成  
高温では不安定

高温で生成・機能する表面金属ヒドリド種の触媒作用は未開拓

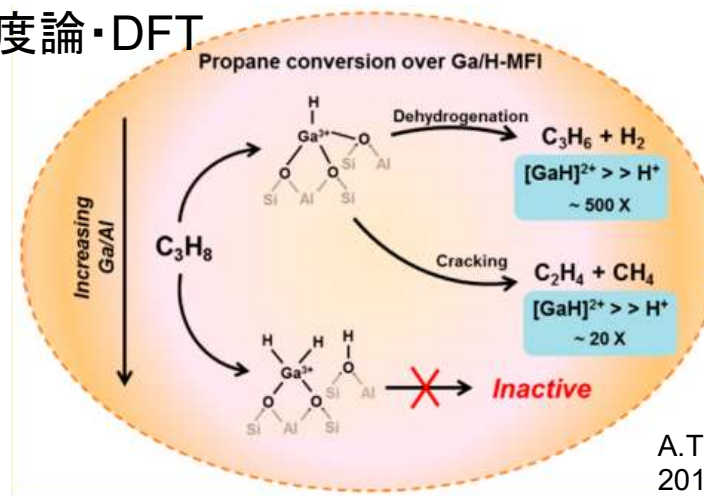
# Ga,In-ゼオライトによる低級アルカン活性化

- Ga-ゼオライト: プロパン脱水素の活性種は $[\text{GaH}]^{2+}$



E.J.M. Hensen et al., *J. Catal.*, 2004, 227, 263

速度論・DFT



A.T. Bell et al., *J. Am. Chem. Soc.*  
2019, 141, 1614

J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*  
2018, 140, 4849

- In-ゼオライト

$[\text{InO}]^+$ を活性点とする $\text{CH}_4$ -SCR

E. Kikuchi et al., *Catal. Today*, 1994, 22, 73-86

$\text{In}^+$ 触媒による $\text{CH}_4$ 変換

T. Baba et al., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 4263-4268

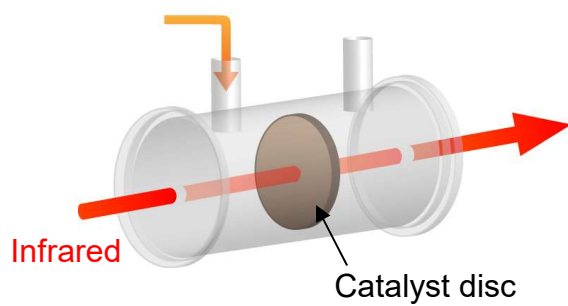
$\text{In-oxo}$ 種による低温 $\text{CH}_4$ 活性化

Z. Maeno, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 13415-13427

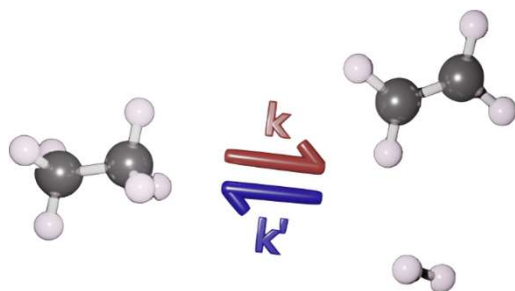
Inヒドリドの報告例はない

# 本研究

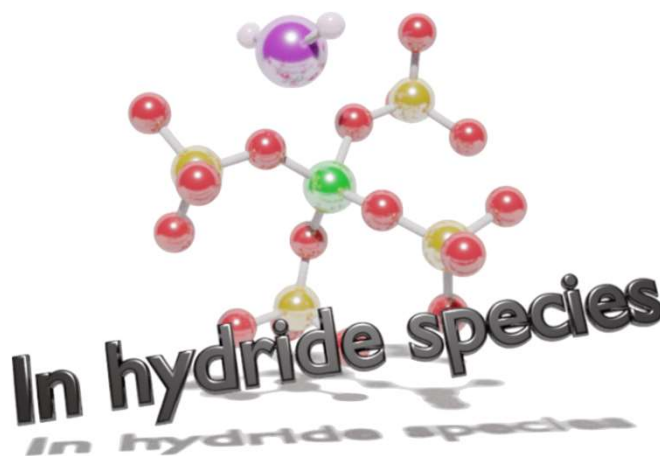
In-CHAのエタン脱水素の活性種・反応機構を**実験**・**理論**により研究



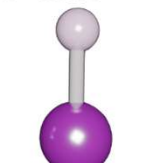
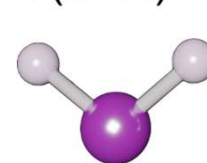
in situ XAFS, IR



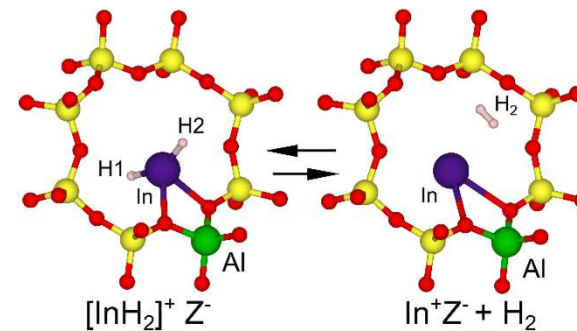
速度論解析



$$\nu(\text{In-H}) = \text{???? cm}^{-1}$$



振動数解析

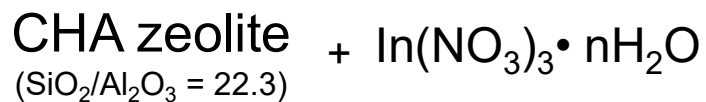


遷移状態計算

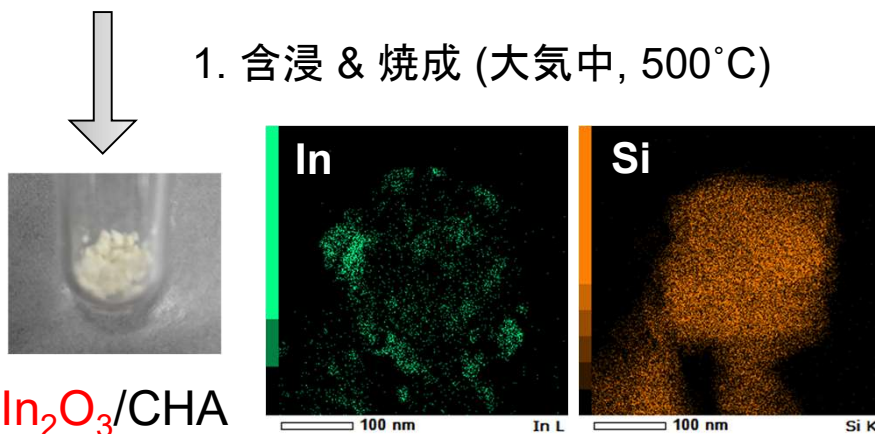


# 触媒調製

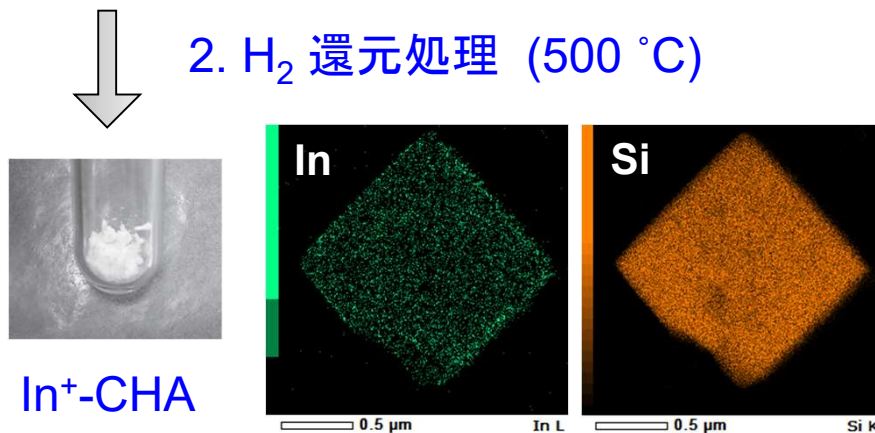
## ➤ Synthesis



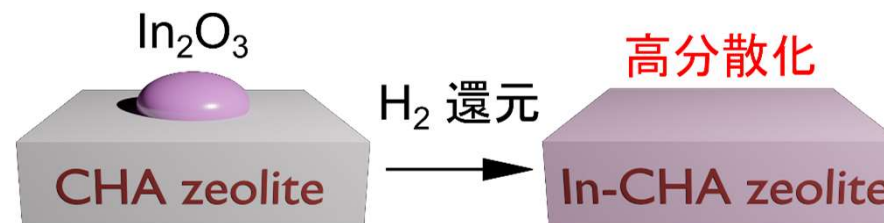
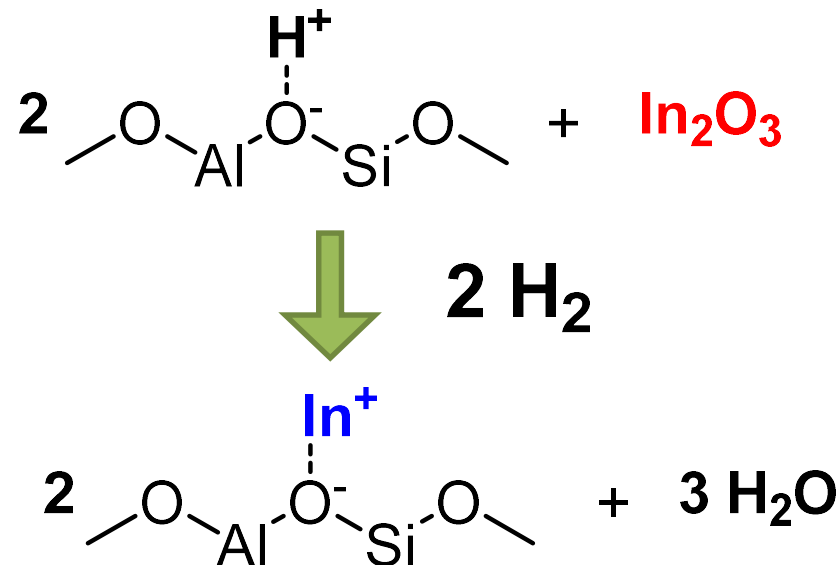
1. 含浸 & 焼成 (大氣中, 500°C)



2.  $\text{H}_2$  還元処理 (500 °C)

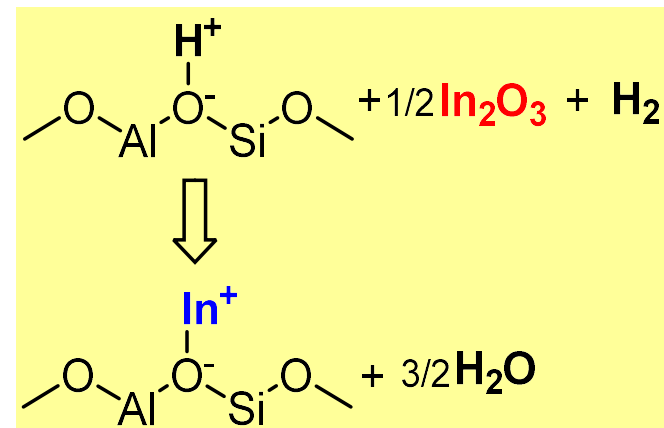
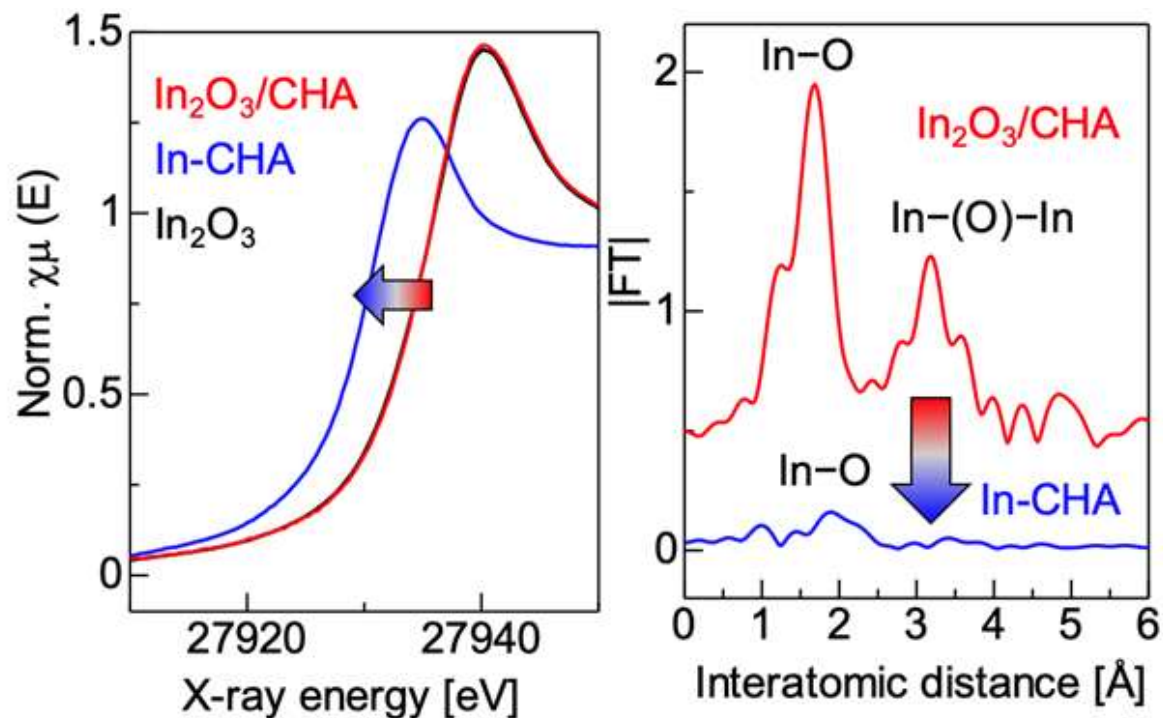


還元的固相イオン交換

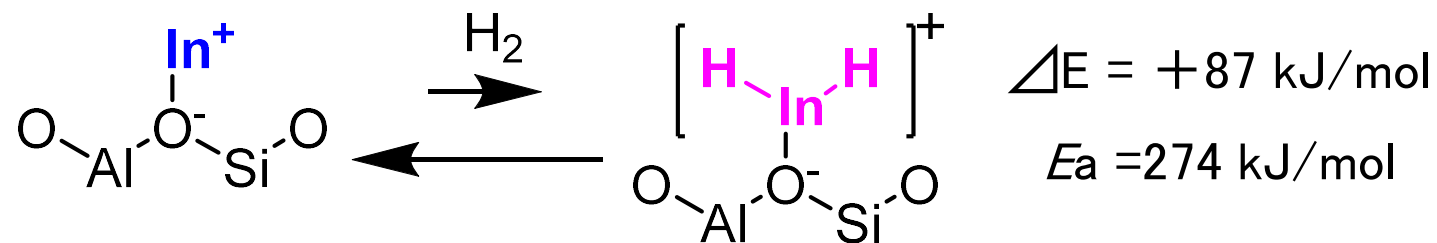


$\text{In}$ 種がゼオライト内に**高分散化**

# 還元前後のIn K-edge XAFS



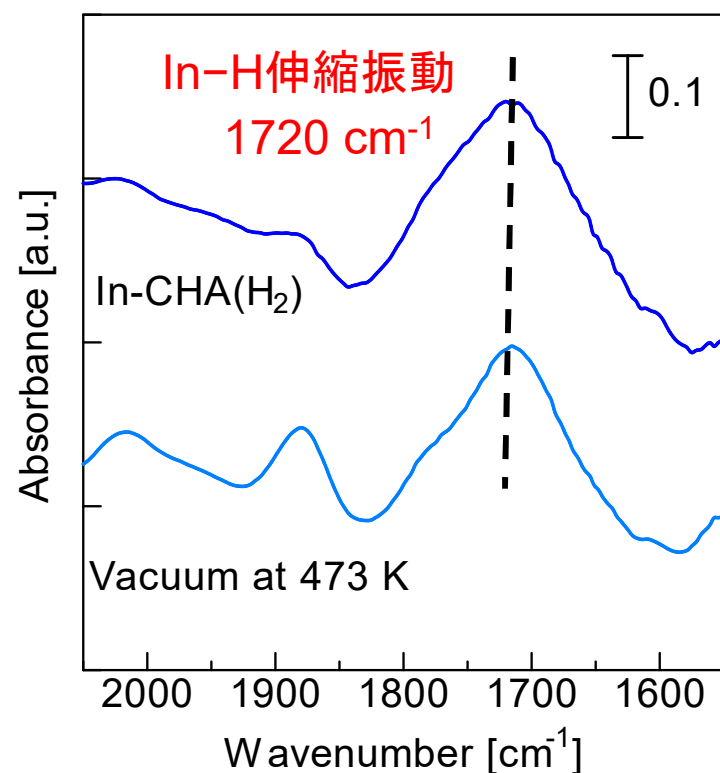
DFT



高温、 $\text{H}_2$ 雰囲気中、ごく一部のInはヒドリド種になるはず！  
IRで実測してみよう！

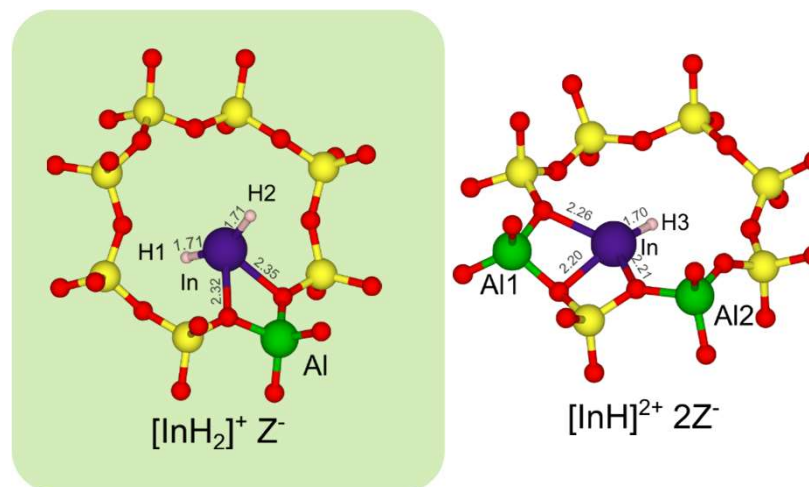
# In<sup>+</sup>-CHA, 500°C水素処理後の低温IR (-100°C)

## ➤ 実験手順



## ➤ 振動数のDFT計算

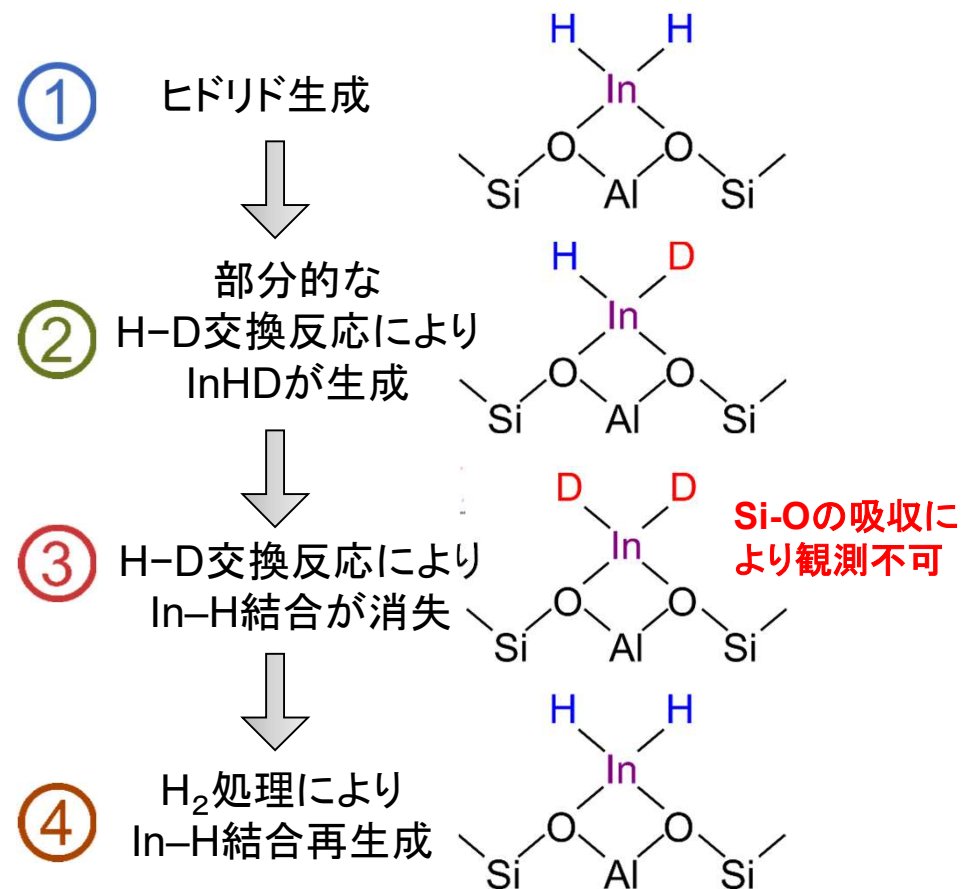
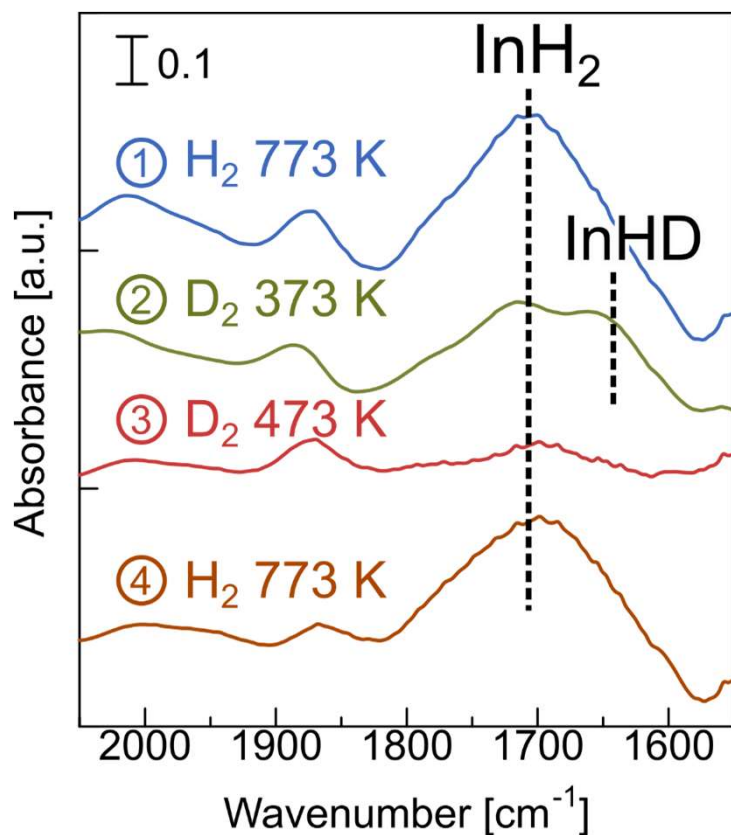
Alサイト	[InH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (対称伸縮振動)	[InH] <sup>2+</sup>
Single 1Al site	1735.6	-
Paired Al site	1721.2	1793.0



[InH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Z<sup>-</sup>が実験値に近い

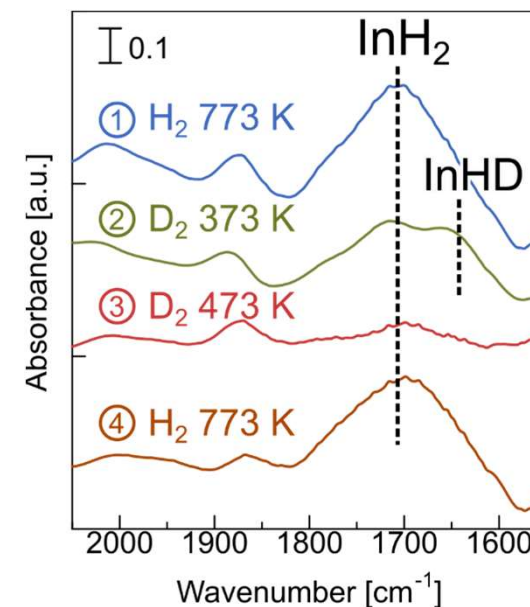
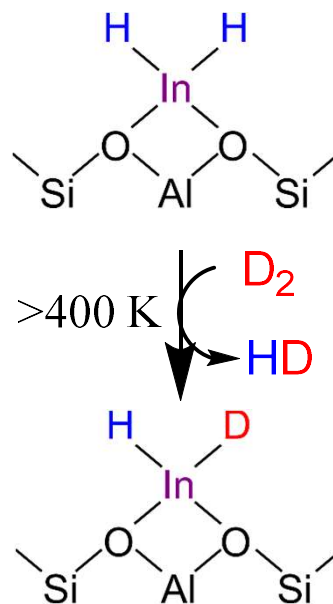
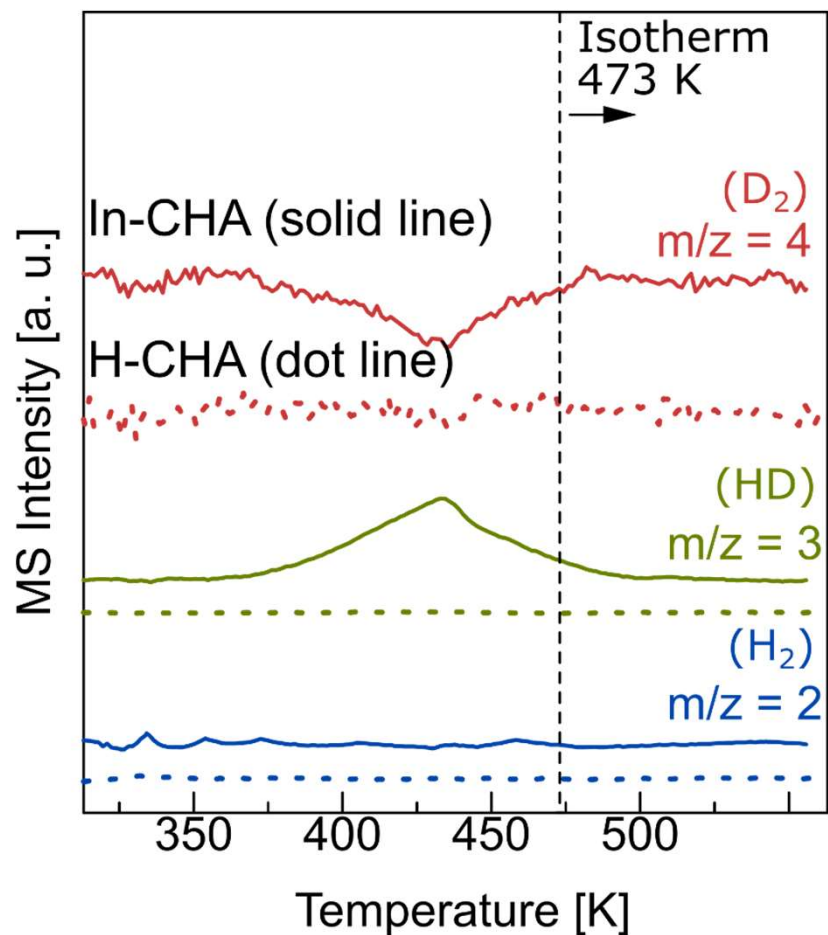
[InH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>は新規化学種なので、更に確認をすべし！

# InヒドライドにD<sub>2</sub>を曝すと(H-D交換のIR観察)



IRの帰属は[InH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>で正しそう

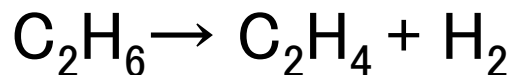
# D<sub>2</sub>中で昇温した後の出口ガス分析



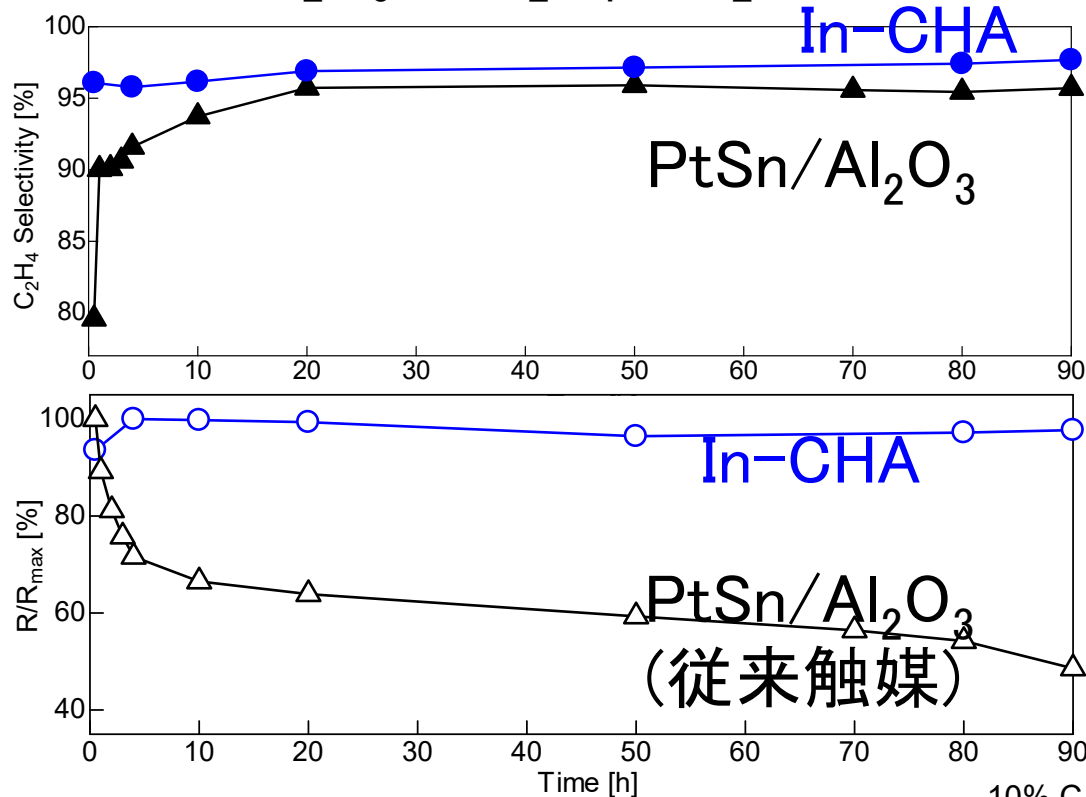
【結論】 CHA中のInヒドリドの構造は $[\text{InH}_2]^+$ である

# エタン脱水素 (600°C)

※工業法は無触媒、高温(>800°C)での熱分解を採用



C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
選択率  
(%)



【利点】

- ✓ 高選択性  
(過剰脱水素しない)
- ✓ 劣化しない
- ✓ 非白金

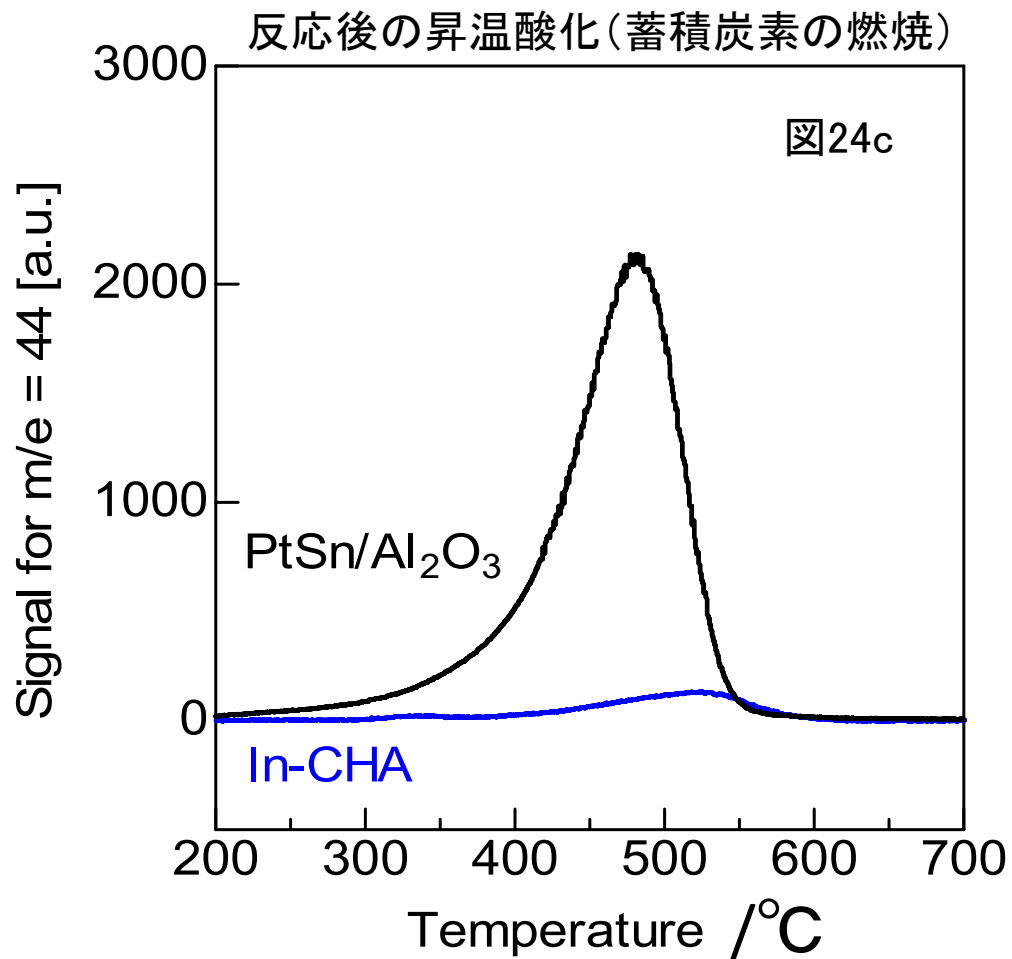
10% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He (10 ml/min), 触媒量: 100 mg

# In-CHAは炭素析出しにくい

PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

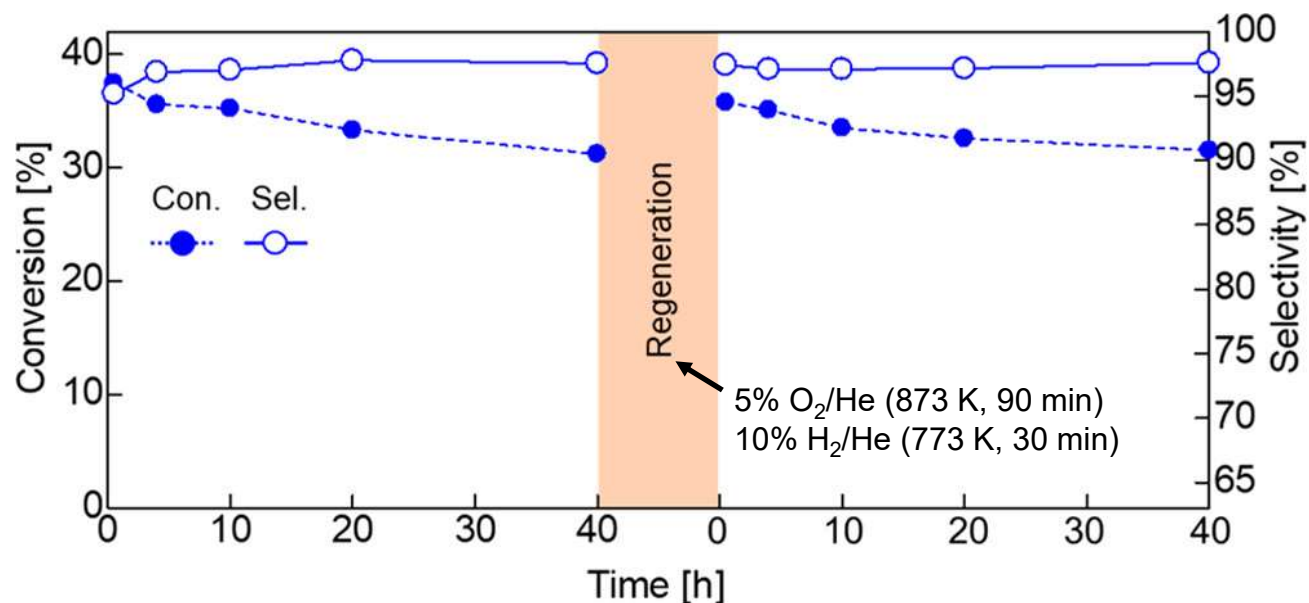


In-CHA



Ptは炭素燃焼(再生)時にシンタリング、劣化

# 高転化率条件での連続反応・再生



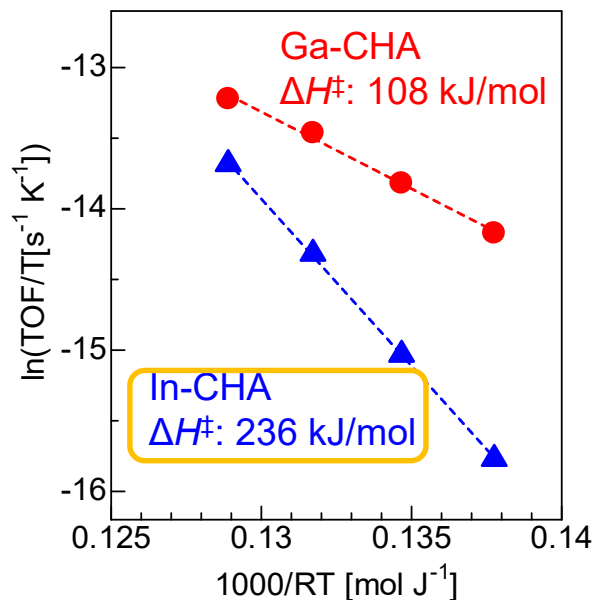
## ➤ 既報触媒との比較

触媒	濃度 [%]	温度 [K]	転化率 [%]	選択性 [%]	失活速度 [h <sup>-1</sup> ]	再生	Reference
In-CHA	13	973	37.4	95.1	0.007	○	This work
Cr/SBA-15/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeCrAl	33	1023	47.4	86.9	0.002	×	Energy Fuels 2008, 22, 3631
Ga/SiO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub>	3	923	46.0	84.9	0.809	○	Fuel Process Tech. 2018, 246
Ni <sub>3</sub> Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	873	10.0	94.0	0.017	○	ACS Catal. 2019, 9, 10464
PtSn-MgGaAlO	20	873	32.1	99.2	0.530	×	RSC Adv. 2017, 7, 22836
Pd-In/SiO <sub>2</sub>	5	873	15.0	100	0.289	×	Catal. Sci. Tech. 2016, 6, 6965



# 実験・理論による活性化障壁の比較

## ➤ アイリングプロット



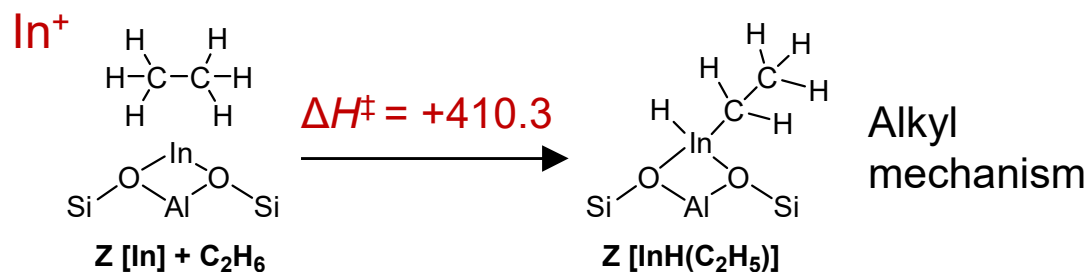
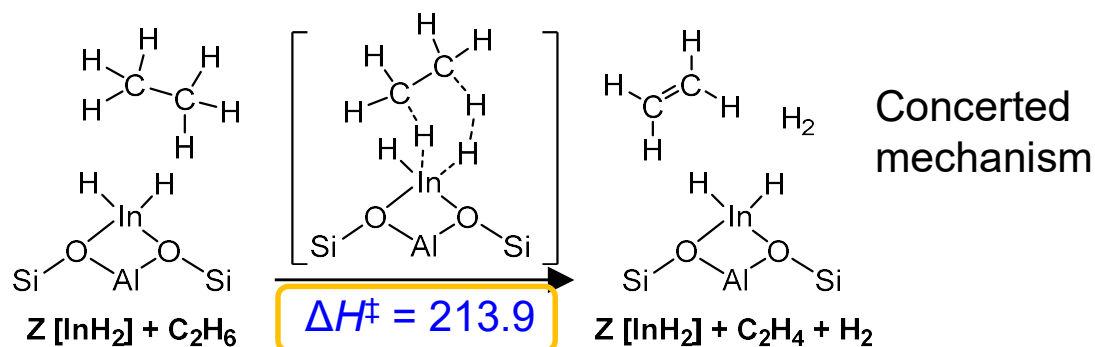
## ➤ 同位体効果 (933 K)

$$k(\text{C}_2\text{H}_6)/k(\text{C}_2\text{D}_6) = 1.77$$

→本反応の律速はC-H開裂

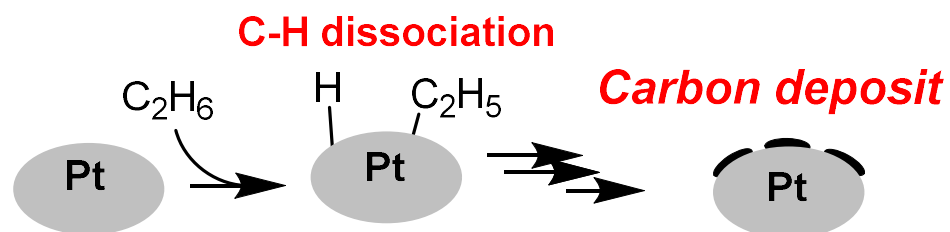
## ➤ C-H開裂の遷移状態計算 (Unit: kJ/mol)

$[\text{InH}_2]^+$

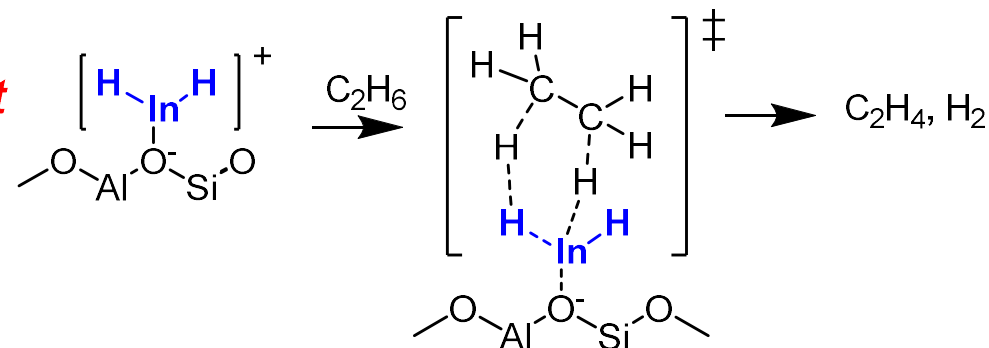


# まとめ

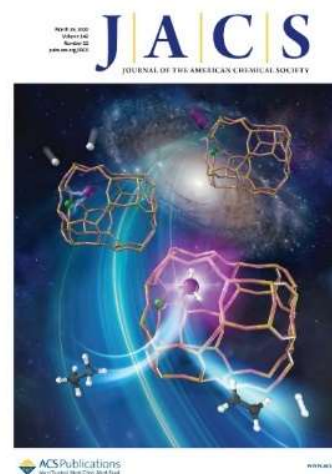
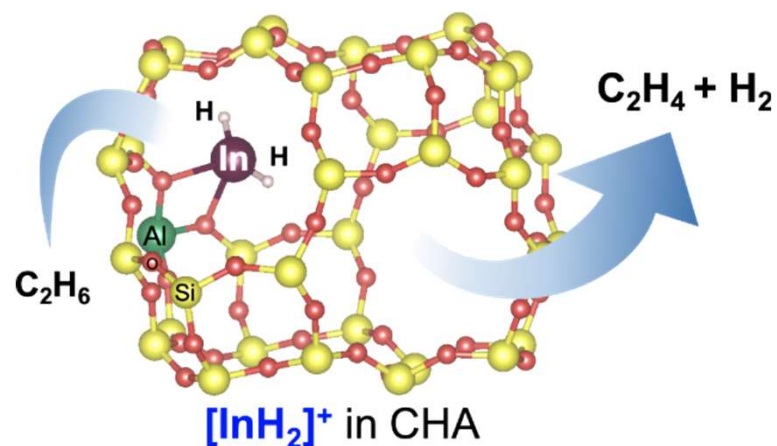
## 従来触媒 (Pt)



## In-CHA



In触媒は、過度のC-H解離による炭素生成を原理的に起こさない



Highlighted  
in Front Cover

Maeno, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**