

1 A 03

酸素分子の還元的活性化を利用した NO 選択還元用銀アルミナ触媒の飛躍的活性向上

清水 研一*・都築正雄*・薩摩 篤*

*名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Ag/Al₂O₃のC₃H₈によるNO選択還元に対する活性は水素添加により飛躍的に向上する。本研究では、速度論解析、ESR、in-situ UV-vis、in-situ EXAFSにより、本系における反応機構、活性種の構造とその動的挙動を検討し、以下の結論を得た。水素とAg⁺種との反応により生成するAg_n^{δ+} clusterがO₂をO₂⁻に還元する。O₂⁻がプロパンのアセテート中間体への部分酸化を促進し、結果的にNO還元反応が促進される。

[主張したい事項] (1) 水素の役割の本質はAgイオンの水素還元により生成するAg_n^{δ+} clusterが酸素分子を還元的に活性化する点にある、2) Ag_n^{δ+} clusterが本反応の活性種である、3) Ag種の還元・酸化速度のバランスが本反応における活性支配因子である。

1. 緒言

Ag/Al₂O₃及びAgゼオライト触媒の炭化水素脱硝(HC-SCR反応)に対する活性は、水素の微量添加により著しく向上する^{1,3)}。我々は、水素がAg/Al₂O₃上での炭化水素のアセテート中間体への部分酸化を促進することを報告した²⁾。また、Agゼオライトを用いたモデル系において水素添加により生成するAg₄²⁺ clusterが活性種であることを提案した³⁾。しかし、両結論の関係(クラスターが素過程をどのように促進させるのか?)は不明である。最近、複数の欧州のグループにより本系の機構研究が報告され、クラスターは活性種ではないとの主張もある^{4,5)}。本研究では速度論解析⁶⁾、ESR、in-situ UV-vis等により本系における活性種構造、反応機構を詳細に決定し、水素によるクラスターの生成とクラスターによる酸素の還元的活性化を鍵反応とする反応機構を提案する。

2. 実験

Ag/Al₂O₃(Ag=2wt%)はペーマイトに硝酸銀水溶液を浸後、873 Kで焼成して調製した。各測定の前に873 KでO₂(10%)処理を行った。反応はHe希釈した混合ガス(NO/C₃H₈/O₂/H₂=0.1%/0.1%/10%/0.5%)を触媒(0.01~0.5 g)に総流量=100 ml min⁻¹で流通して行った。拡散反射UV-vis測定はin-situセル(VHR-630,日本分光)に触媒(0.05g)を入れ、反応実験と同組成のガス流通下、573 Kで測定した。Ag K殻EXAFS(QXAFS)はspring-8, BL-01B1にてガス流通下、573 Kでin-situ測定した。ESRは流通系での前処理後、大気に曝さずに77 Kで測定した。

3. 結果と考察

3.1 水素共存効果の速度論⁶⁾

Ag/Al₂O₃上での水素(0.5%)共存下、非共存下でのSCR

反応におけるNO、C₃H₈転化速度を低転化率条件で測定した。結果をFig. 1にアレニウスプロットとして示す。広い温度領域においてH₂添加により活性が増大した。特に低温での向上は著しく、623 KにおけるNO還元速度は450倍に増加した。水素添加により活性化エネルギーは224 kJ/molから61 kJ/molに減少した。Table 1に反応速度の分圧依存性を示す。水素無しの場合、酸素、プロパンについての反応次数は1次以上であり、NOに対する次数は負の値であった。In-situ IRより、SCR反応中(水素非共存)の表面にNO₃のみが観測されたことから⁹⁾、触媒に強吸着したNO₃が酸素、プロパンの吸着、活性化を阻害することがわかった。水素添加により酸素に関する反応次数は大幅に減少し、NO還元に対して0次の依存性を示したことから、水素による酸素の活性化が示唆される。水素の添加はプロパンに関する次数も減少させた。以上の結果より、水素の効果に関して以下の仮説を得た。水素無しの場合、触媒表面での酸素及び炭化水素の活性化過程におけるエネルギー障壁が高い。水素は酸素を還元的に活性化しておそらく活性酸素種を生成させることで、間接的にプロパンを活性化し、結果的にNO還元反応の活性化エネルギーが減少する。

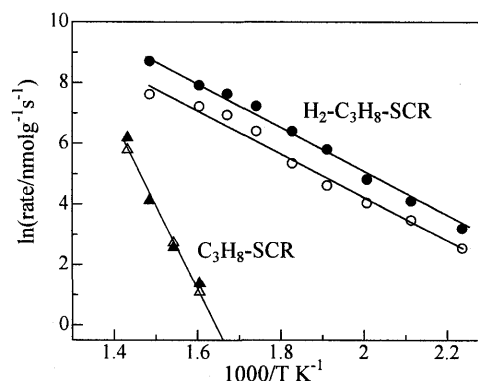


Fig. 1 Arrhenius plot for rates of NO reduction to N₂ (△,○) and rates of C₃H₈ oxidation to CO_x (▲,●) with Ag/Al₂O₃.

Table 1 Summary of kinetic parameters.

	C ₃ H ₈ -SCR ^a		H ₂ -C ₃ H ₈ -SCR ^a	
	NO	C ₃ H ₈	NO	C ₃ H ₈
E _a /kJ mol ⁻¹	224	229	61 (60) ^c	63 (63) ^b
Order in H ₂	-	-	0.54	0.74
Order in C ₃ H ₈	1.9	1.8	0.76	0.72
Order in O ₂	1.4	1.9	0.01	0.49
Order in NO	-2.5	-2.8 ^c	0.49 ^d -0.45 ^e	0.88 ^d -0.69 ^e

^aNO(0.1%)/C₃H₈(0.1%)/O₂(10%)/H₂(0% or 0.5%) reaction in a temperature range of 448–673 K. ^bNO(0.1%)/C₃H₈(0.1%)/O₂(10%)/D₂(0.5%) reaction in a temperature range of 448–673 K. ^cNO concentration range is 200–1000 ppm. ^dNO concentration range is 130–550 ppm. ^eNO concentration range is 550–1000 ppm.

3.2 活性 Ag 種の構造

Ag/Al₂O₃(0.05g)によるSCR反応(573 K)において水素を添加すると NO 転化率は急激に増加し、600 秒後に定常値を示した (Fig. 2). 同一条件下における in-situ UV-vis 測定を行った。水素無しでの SCR 反応中には、Ag⁺種に帰属される吸収 (<260nm) のみが観測された。Fig. 3 (水素添加後の差スペクトル) に示すように、水素添加により、Ag_n^{δ+} cluster (280~400 nm)³⁾に帰属される吸収があらわれた。水素供給の停止後、NO 転化率の減少と Ag_n^{δ+} cluster 量の減少が観測された。活性と cluster 量の増減のタイムスケールが近いことから (Fig. 2), SCR 反応中に Ag⁺種の水素還元で生成する Ag_n^{δ+} cluster が NO 還元の活性種であることが示唆される。

H₂流通下またはH₂+O₂流通下(573K)のUv-vis スペクトル(流通後の差スペクトル)にも Ag_n^{δ+} cluster による吸収が観測された(Fig. 3)。H₂+O₂ 流通下(573K)における in-situ EXAFS 測定(Fig. 4)より見積もった Ag_n^{δ+} cluster の Ag-Ag 距離 (2.74 Å) は銀箔のもの (距離=2.89 Å) より小さく、Ag₈^{δ+} (2.77 Å)⁷⁾や Ag₄^{δ+} (2.74 Å)⁸⁾の文献値に近いことから、4~8 殻程度の Ag_n^{δ+} cluster が水素添加により触媒上に生成することがわかる。隣接 Ag 配位数 (0.6 個) が銀箔 (配位数=12 個) より充分小さいことも Ag の微粒子化を裏付けている。

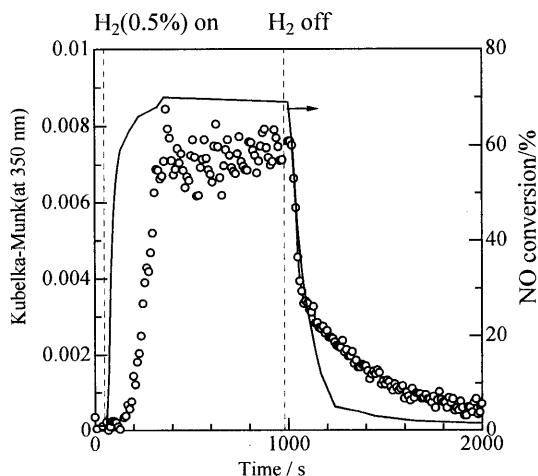


Fig. 2 Dynamic changes in NO conversion and the amount of Ag cluster (in-situ UV-vis) at 573 K.

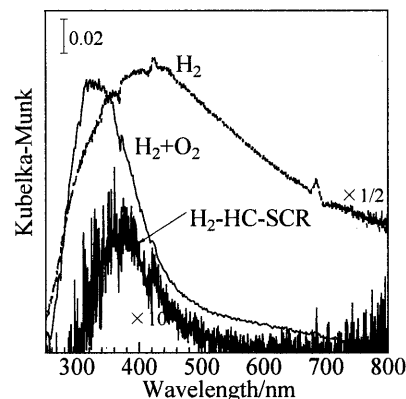


Fig. 3 Differential UV-vis spectra at 573 K.

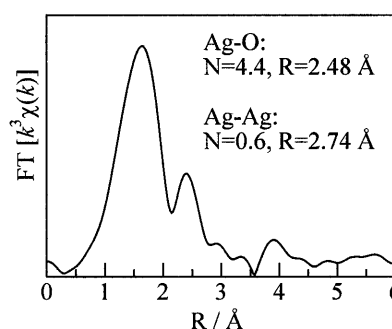


Fig. 4 Ag K-edge EXAFS of Ag/Al₂O₃ in a flow of H₂+O₂ at 573 K.

一方、IR 測定(573 K)より、H₂(0.5%)を Ag/Al₂O₃に曝すと、OH 基 による幅広い吸収(3000-3750 cm⁻¹)があらわれたことから、Ag⁺と H₂ の反応により Ag_n^{δ+} cluster とプロトンが生成することがわかった。

3.3 Ag_n^{δ+} cluster の反応性と促進機構の提案

H₂または H₂+O₂ 処理によって生成させた Ag_n^{δ+} cluster の吸収強度は O₂ 流通下で減少することから、Ag_n^{δ+} cluster は O₂ により Ag⁺種に酸化される。Fig. 5 に、H₂+O₂ 処理 (573K)により Ag/Al₂O₃ 上に Ag_n^{δ+} cluster を形成させた後、O₂(10%)流通下で室温まで冷却した試料の ESR スペクトルを示す。O₂⁻に帰属されるシグナル⁹⁾が観測されたことから、酸素分子が触媒上の Ag_n^{δ+} cluster により還元的に活性化され O₂⁻に変化することが明らかとなった。

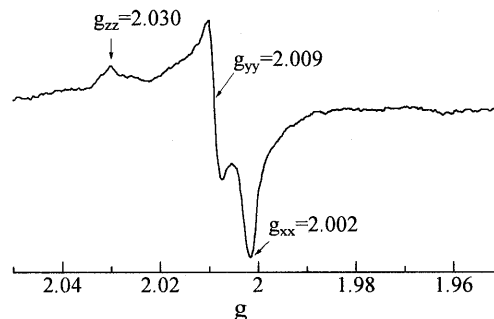


Fig. 5 ESR spectrum of O₂⁻ on Ag/Al₂O₃ (77 K).

我々は既に、 C_3H_8 の部分酸化で Ag/Al_2O_3 上に生成するアセテートが NO_3^- 吸着種を還元して N_2 を生成する中間体であること、及び低温(573 K)でのアセテート生成速度が水素添加によって200倍に増加することを報告している²⁾。 O_2^- がアルカンに対して高い反応性を示す⁹⁾ことも考慮すると、Fig. 6のような触媒サイクルが提案できる。 H_2 と Ag^+ 種の反応により生成する $Ag_n^{\delta+}$ clusterが、 O_2 を還元的に活性化することで O_2^- が表面に生成する。 O_2^- がプロパンのアセテートへの部分酸化を低温でも進行させ、結果として低温での NO 還元反応が劇的に向上する。

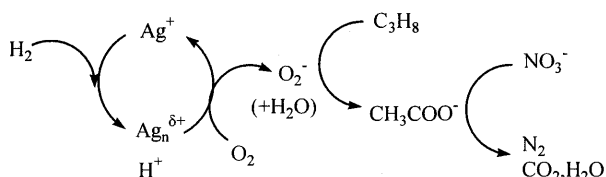


Fig. 6 Mechanism of H_2 -promoted HC-SCR on Ag/Al_2O_3

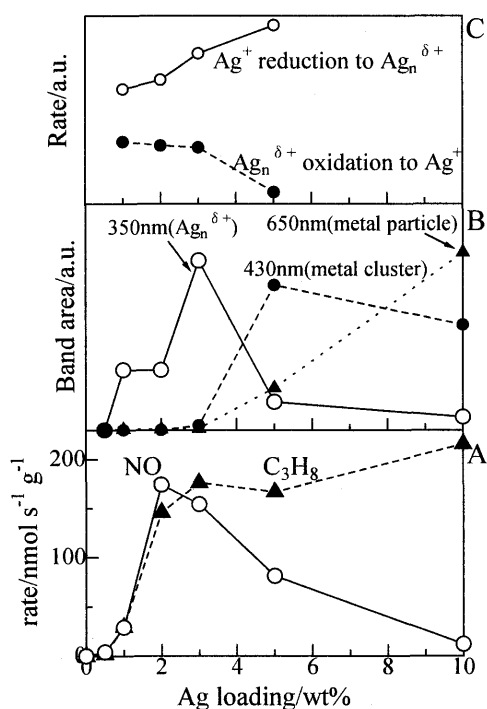


Fig. 7 Structure-activity relationship.

3.4 Agの構造・酸化還元性と活性の相関

表面Agの構造・性質と触媒活性との関係を検討するために、種々の Ag/Al_2O_3 ($Ag=0.5\sim 5wt\%$)における NO 還元活性(A)、反応中の各Ag種の相対量(B)、 $Ag_n^{\delta+}$ clusterの生成・分解速度(C)を測定し、Ag担持量に対してプロットした(Fig. 7)。 H_2 共存下でのSCR反応(573 K)における NO 還元速度は、 $Ag=2\sim 3wt\%$ のときに最も高かった。同一の反応条件下での $Ag_n^{\delta+}$ cluster量(in-situ UV-vis)も担持量が中程度のとき最も多い(Fig. 7B)。高担持量の場合、金属cluster(430nm)や金属粒子(650nm)に帰属される吸収¹⁰⁾が主に見られた。一方、 H_2+O_2 流通下での Ag^+ の $Ag_n^{\delta+}$ clusterへの還元、及び、 O_2 流通下での $Ag_n^{\delta+}$

clusterの Ag^+ への再酸化過程におけるAg種のダイナミクスを時間分解UV-visにより追跡し、 $Ag_n^{\delta+}$ cluster(350nm)の吸収強度の時間変化より各過程の速度を見積もった(Fig. 7C)。 $Ag_n^{\delta+}$ clusterの生成速度はAg量が多いほど大きい、 $Ag_n^{\delta+}$ clusterの Ag^+ 種への再酸化速度は担持量の増加に伴い減少する。低担持量触媒(0.5wt%)では、反応中、 H_2+O_2 流通下ともに $Ag_n^{\delta+}$ clusterは生成せず、 NO 選択還元反応もほとんど進行しない。また、この試料においては、 H_2+O_2 処理(573K)後のESRに O_2^- は観測されず、 $C_3H_8+H_2+O_2$ 反応によるアセテート吸着種の生成もほとんど観測されない(in-situ IR)。従って、単核 Ag^+ では水素による酸素の還元的活性化が起こらないために、 C_3H_8 部分酸化が進行せず、結果的に NO 選択還元が進行しないと解釈できる。 $Ag=2wt\%$ まで反応速度は担持量に対して約2次の依存性で増加することも単核ではなく複核のAgが活性種であることを支持している。高担持量(5wt%以上)の場合、水素により金属状態にまで還元されたAgは再酸化速度が遅い。つまり O_2 の還元が起こりにくいために本反応に高い活性を示さない。以上の結果は、 $Ag_n^{\delta+}$ clusterが本反応の活性種であり、Agの還元・酸化速度のバランスが反応中の活性種の量、ひいては本反応に対する触媒活性の支配因子であることを示している。

以上より、本研究は、水素による Ag/Al_2O_3 のSCR活性向上のメカニズムと活性支配因子を $Ag_n^{\delta+}$ cluster生成・酸化のダイナミクスの観点から解明することに成功した。

In-situ EXAFS測定は鳥取大学、奥村和先生にご指導ご鞭撻を賜りました。ここに謝意を表します。

4. 文献

- 1) S. Satokawa, Chem. Lett., (2000) 194; S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, Appl. Catal. B, **42**, 179 (2003).
- 2) J. Shibata, K. Shimizu, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 2154 (2003); K. Shimizu, A. Satsuma Phys. Chem. Chem. Phys., **8**, 2677 (2006).
- 3) J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, J. Catal., **222**, 368 (2004); J. Shibata, K. Shimizu, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, J. Catal., **227**, 367 (2004).
- 4) P. Sazama, L. Capek, H. Drobna, Z. Sobalik, J. Dedecek, K. Arve, B. Wichterlova, J. Catal., **232**, 302 (2005); B. Wichterlova, P. Sazama, J.P. Breen, R. Burch, C.J. Hill, L. Capek, Z. Sobalik, J. Catal., **235**, 195 (2005).
- 5) J. P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C. J. Hill, J. Phys. Chem. B, **109**, 4805 (2005).
- 6) K. Shimizu, J. Shibata, A. Satsuma, J. Catal., **239**, 402 (2006).
- 7) J.S. Ogden, et al., Eur. Phys. J. D, **9**, 605 (1999).
- 8) B. Xu, L. Kevan, J. Phys. Chem., **95**, 1147 (1991).
- 9) M. Che and A. J. Tench, Adv. Catal., **32**, 1, (1983).
- 10) A.N. Pestryakov, A.A. Davydov, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **74**, 195 (1995).