

## ゼオライト内に *in situ* 生成する新規金属錯体種の局所構造解析と触媒機能開拓

(北大触媒研) 前野 禪

Elucidation of local structures and catalytic functions of novel metal complexes *in situ* generated in zeolites (*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) Zen Maeno

Metal species on solid catalysts change their oxidation state and local structure depending on temperature and atmosphere. The study on structural analysis under reaction conditions is essential to elucidate the active species and reaction mechanism. In this work, *in situ* generation of unique metal species in zeolites was studied under high temperature reaction conditions. Their local structures were determined by a combination of *in situ/operando* spectroscopic measurements and theoretical investigations. I also revealed their catalytic functions for alkane transformations and NO adsorption properties as well as origins of their excellent functions.

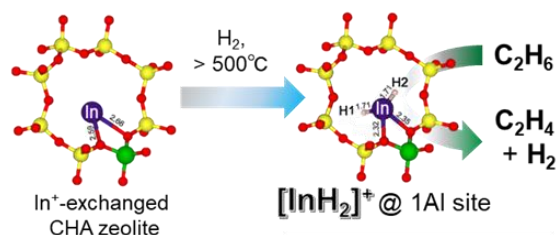
**Keywords :** Zeolites; *In situ/operando* spectroscopy; Metal hydrides; Alkane dehydrogenation; NO adsorption

固体触媒上の金属種は、温度や雰囲気によってその酸化状態や局所構造を変化させる。真の活性種を明らかにするには、反応条件下での構造解析に基づいた触媒研究が必須である。私は、種々の *in situ/operando* 分光測定により、高温・反応条件下でゼオライト内に生成する様々な金属錯体種を見出した。理論計算を用いて局所構造を決定し、さらには優れた触媒能・吸着能とその機能発現機構の解明に成功した。

### 1. ゼオライト内 In ヒドリド種の発見と選択的エタン脱水素触媒作用

固体材料中のヒドリド種は一般に不安定であり、固体材料は多様かつ複雑な構造を有するため、その存在の証明と構造解析は固体触媒の研究においてチャレンジングな課題の一つである。

本研究では、低原子価 In カチオン( $\text{In}^+$ )を導入した CHA ゼオライト( $\text{In-CHA}$ )を  $500\text{ }^\circ\text{C}$  以上の高温で  $\text{H}_2$  と反応させると、In ヒドリド種が生成することを *in situ* 分光測定により発見した。D<sub>2</sub> を用いた種々の同位体実験と振動数解析より、その局所構造が  $[\text{InH}_2]^+$  であることを決定した。遷移状態計算からは、ゼオライトの細孔によりヒドリド種が互いに隔離されることで、高温でも安定に存在できることが分かった。 $\text{In-CHA}$  は選択的エタン脱水素触媒として機能し、90 h 以上の長時間反応でも失活しない。一方、既報の脱水素触媒である Ga 導入ゼオライトや Pt 系合金触媒は高い初期活性を示すが、コーキングにより選択性の低下と急速な失活を伴う。*Operando* 分光測定・速度論解析・遷移状態計算の協働により、 $\text{In}^+$ ではなく  $[\text{InH}_2]^+$ が活性点であること、In 及び Ga ヒドリド種の局所構造( $[\text{InH}_2]^+$  vs.  $[\text{GaH}]^{2+}$ )が選択性と密接に関わることを明らかにした<sup>1</sup>。従来の均一系 In

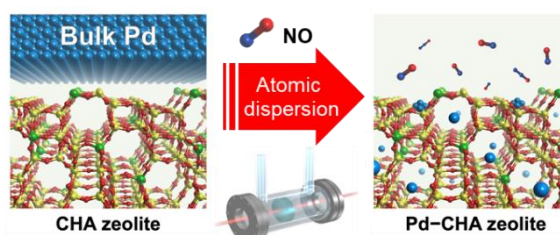


ヒドリド錯体は不安定であり、低温での構造解析・利用に限られていた。高温で安定なヒドリド種的设计により、非貴金属元素を基盤とする脱水素触媒が開発できる可能性を示した。現在、ゼオライト内に *in situ* 生成する Ga ヒドリド種を  $[\text{GaH}_2]^+$  に制御することで活性と選択性を両立した高機能触媒を開発し、既報の非 Pt 系触媒を上回るエチレン生成速度を達成している<sup>2</sup>。

## 2. 高担持量 Pd 導入ゼオライトの固相合成と NO 吸着脱離特性の解明

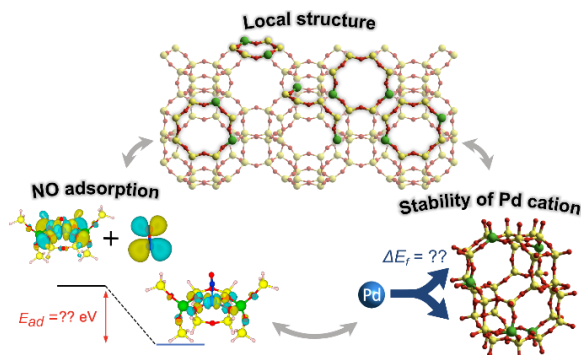
Pd 導入ゼオライトは低温での NO<sub>x</sub> 吸蔵材として有用であり、自動車排ガス浄化に向けて実用化が検討されている。しかしながら、液相イオン交換ではゼオライトへ 1 wt% 以上の Pd 種を導入することが困難であり、NO<sub>x</sub> 吸着容量の向上が課題であった。

本研究では、高温 NO 雰囲気下でのバルク金属 Pd の分散化現象を利用し、Pd 導入ゼオライトの固相合成法を開発した。液相イオン交換では困難であった Pd カチオン ( $\text{Pd}^{2+}$ ) の導入が容易になり、最大導入量が大幅に向上し



(約 5 wt%)、優れた吸着容量を有する NO<sub>x</sub> 吸蔵材の開発に成功した。高温下でのバルク Pd と NO の反応における *in situ* XAS 測定と *operando* DRIFT 測定から、固相反応が  $\text{Pd}(0) + 2\text{NO} + 2[\text{H}^+]\text{-Oz}^- \rightarrow [\text{Pd}^{2+}]\text{-2Oz}^- + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Oz}^-$ : カチオン交換サイト) の式で表現できることを明らかにした<sup>3</sup>。

また、この *operando* 分光測定において、ゼオライトへの  $\text{Pd}^{2+}$  導入量の増加に伴い、吸着 NO 種の脱離温度が高温化するも見出し、吸着容量のみならず吸着力も向上することが分かった。種々の 2 価カチオン交換サイト上の  $\text{Pd}^{2+}$  生成及び NO 吸着の理論的検討により、不安定な  $\text{Pd}^{2+}$  がより高い NO



吸着力を有することが分かった。また、カチオン交換サイトの構造制御によって、NO 吸着脱離特性がチューニングできることも実証した<sup>4</sup>。

- 1) Z. Maeno, S. Yasumura, X. Wu, M. Huang, C. Liu, T. Toyao, K. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4820.
- 2) M. Huang, S. Yasumura, L. Li, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *Catal. Sci. Tech.* **2022**, in press. DOI: 10.1039/D1CY01799C.
- 3) S. Yasumura, H. Ide, T. Ueda, Y. Jing, C. Liu, K. Kon, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *JACS Au*, **2021**, *1*, 201.
- 4) S. Yasumura, T. Ueda, H. Ide, K. Otsubo, C. Liu, N. Tsunoji, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 22273.