

# 自動車排ガス浄化用高機能 Fe 骨格置換ベータゼオライトの合成と評価

榎 木 祐 介<sup>\*1</sup>  
 有 賀 耕<sup>\*1</sup>  
 岡 秀 行<sup>\*2</sup>  
 倉 重 裕 一<sup>\*2</sup>

## Synthesis and Characterization of Highly-Functional Isomorphously Substituted Beta Zeolites with Iron for Vehicle Emission Control

Yusuke NARAKI  
 Ko ARIGA  
 Hideyuki OKA  
 Hirokazu KURASHIGE

We tried to develop a novel catalyst with improved low-temperature activity in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia (NH<sub>3</sub>-SCR). Highly dispersed active metal (Fe) in zeolite beta framework was the key concept to achieve the goal. To make Fe atoms be disperse well, isomorphously substituted Fe-BEA zeolites were hydrothermally synthesized. One possible drawback of this strategy was that they could result in low crystallinity due to narrower synthetic conditions than those of aluminosilicate beta zeolite. Therefore, fluoride was first used to ensure the synthesis of Fe-BEA zeolites. These Fe-BEA zeolites, especially Al-free Fe-BEA zeolite, showed performance in the NH<sub>3</sub>-SCR superior to that of conventional Fe-loaded beta zeolites. We also succeeded in synthesizing highly crystalline Fe-BEA zeolite without using fluoride by replacing TEAOH with an excess amount of NaOH. With the results of characterization techniques e.g. UV-Vis and EPR, we showed that the isolated and tetrahedrally coordinated Fe<sup>3+</sup> species is the one most relevant for NH<sub>3</sub>-SCR activity.

### 1. 緒 言

近年の世界各国におけるディーゼル自動車排出ガス規制の強化に伴い、排出ガス中の有害成分である窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、粒子状物質 (particulate matter : PM)、炭化水素、一酸化炭素のより効率的な除去方法が求められている。これらのうち、酸性雨や光化学スモッグの原因物質として知られる NO<sub>x</sub> の除去方法の一つとして、アンモニア (尿素) を還元剤とする選択還元 (NH<sub>3</sub>-Selective Catalytic Reduction : NH<sub>3</sub>-SCR)

が採用されている。高温、湿潤の過酷な使用条件に耐えうる SCR 触媒として、Fe や Cu などの活性金属を担持したゼオライトが有望である<sup>1)</sup>。

当社では、自動車排出ガス浄化を含む広範な用途向けに多種多様な構造及び物性を有するハイシリカゼオライト (HSZ<sup>®</sup> シリーズ) を製造・販売している。ゼオライトの持つ物性、機能が SCR 触媒としての性能を左右することはもちろんであるが、活性金属の種類、量及び状態も同じく重要な因子である<sup>2), 3)</sup>。

多孔質結晶性アルミノシリケートであるゼオライトは、一般に、ケイ素源及びアルミニウム源を含む原料を水熱条件下で反応させ、結晶化させることで得られ

\* 1 無機材料研究所 ゼオライト第 1 グループ

\* 2 株東ソー分析センター

る（特にケイ素の比率の高いものがハイシリカゼオライトと呼ばれる）<sup>4)</sup>。ここで、ゼオライト中の $\text{Al}^{3+}$ イオンは4配位状態でゼオライト骨格に含有され、固体酸機能等を発現する（図1）。ゼオライトのAl及びSiはB、Fe、Ga、Ti等の他の4配位を取る金属イオンと同形置換可能であり、実際に様々な骨格置換ゼオライトが合成、報告されている<sup>5)~9)</sup>。合成段階で種々の金属イオンをゼオライトに組み込むことは、当社にとってゼオライトメーカーならではの強みを活かせる手法であるといえる。

SCR触媒においては、エンジン始動時や低負荷時のNOx排出低減の観点から、低温域の活性向上が望まれている。本報告では、骨格置換による活性金属の高分散化と、それによるSCR低温活性向上を目的に、Feを骨格置換したゼオライトの合成、そのSCR触媒性能評価及び鉄の状態解析結果について述べる。なお、本報告にかかる詳細な解析結果及び考察については既報を参照されたい<sup>10)~12)</sup>。

## 2. 実 験

### [1] ゼオライトの合成

$\beta$ 型ゼオライトは酸素12員環からなる細孔を結晶のx、y及びz軸方向の全てに有する、いわゆる三次元大細孔ゼオライトである。

Feを担持した $\beta$ 型ゼオライトは優れたSCR触媒として多く検討されている<sup>13)~16)</sup>。本検討ではこの $\beta$ 型ゼオライトに対しFe骨格置換を試みた。以下、Fe骨格置換 $\beta$ 型ゼオライトをFe-BEA又はFeAl-BEA（Alを含有させた場合）と表記する。また末尾に-F、-OHが付く場合はそれぞれ、合成時にフッ化物イオンを用いたもの、用いていないものを意味する。

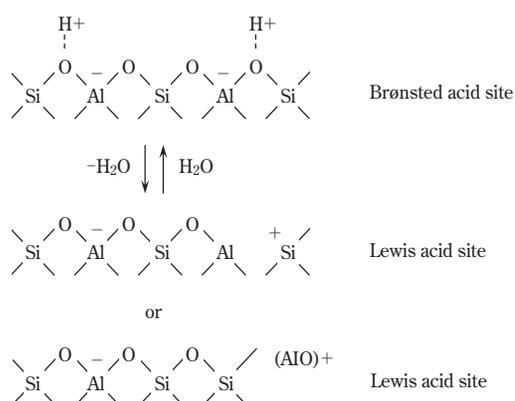


Fig. 1 Acid sites in zeolites  
Lewis acid sites generate by dehydration from Bronsted acid sites or dealumination.

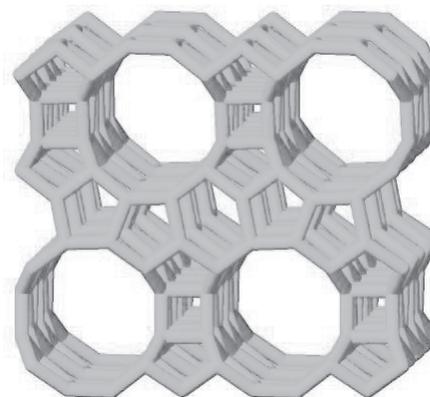


Fig. 2 Structure of beta zeolite

まず、スクリーニングとしてSCR活性に対する組成の影響を確認するため、様々なSi/Al及びSi/Feモル比を有するFe-BEA-Fを合成した。合成は既報を参考に、フッ化物イオンを添加して行った<sup>17)</sup>。フッ化物イオンの添加により、ゼオライトの結晶性向上、結晶化可能な組成範囲の拡大が期待でき、純粋な組成の影響が評価できると考えた。原料ゲルの仕込み組成は次の通りである。ここで、TEAOHはゼオライト合成の有機テンプレートであるテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを表す。

$\text{SiO}_2 : x\text{Al}_2\text{O}_3 : y\text{Fe}_2\text{O}_3 : 0.61\text{TEAOH} : 0.50\text{HF} : 7.5\text{H}_2\text{O}$   
x及びyは独立に変化させた (x:0-0.0625, y:0.0066-0.0286)

原料ゲルをステンレス製オートクレーブに充填し、静置下、150℃で所定時間加熱して結晶化を行った。得られたゼオライトを濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥した。乾燥後のゼオライトを空気雰囲気下、600℃で2時間焼成し、テンプレートを除去した。

次に、上記スクリーニングの結果に基づき、フッ化物イオンを添加することなくFe-BEA-OHを合成可能か検討した。3号ケイ酸ナトリウム ( $\text{SiO}_2$  30 wt.%,  $\text{Na}_2\text{O}$  9.1 wt.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.01 wt.%)、98%硫酸、純水及び硝酸鉄(III) 9水和物の所定量を混合し、得られたゲルを水洗した。洗浄後のゲルに35% TEAOH、48%水酸化ナトリウム、純水及び種晶 ( $\beta$ 型ゼオライト)を加え、原料ゲルを得た。最適化後の仕込み組成は次の通りである。

$65 \text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : 13 \text{Na}_2\text{O} : 9.8 \text{TEAOH} : 650 \text{H}_2\text{O}$

原料ゲルをステンレス製オートクレーブに充填し、回転下、170℃で所定時間加熱して結晶化を行った。得られたゼオライトを濾過、洗浄し、110℃で一晩乾燥した。乾燥後のゼオライトを空気雰囲気下、600℃で2時間焼成し、テンプレートを除去した。塩化アン

モニウム水溶液を用いてゼオライト中の  $\text{Na}^+$  をイオン交換した。

## [2] キャラクタリゼーション

### (1) ゼオライト

合成したゼオライトは粉末 XRD (X'pert PRO MPD, Spectris)、ICP-AES (OPTIMA 3000 DV, Perkin Elmer)、SEM (JSM-6390LV, JEOL) 及びガス吸脱着評価装置 (BELSORP-max, MicrotracBEL Corp.) により解析した。

### (2) Fe 状態

ゼオライト中の鉄の状態は拡散反射 UV-Vis (UV-Vis 3100, Shimadzu)、EPR (JES-TE200, JEOL) を用いて解析した。UV-Vis スペクトルは Kubelka-Munk (K-M) 変換後に解析に供した。EPR は X バンド (9.4 GHz)、液体窒素温度 (-196°C) で測定を行った。EPR ピーク強度は試料重量で補正して比較を行った。

### [3] 触媒評価

SCR 触媒評価は成形破砕後に分級 (0.85-1.4 mm) した試料 1.5 mL を量りとり、石英製の常圧固定床流通式反応器に充填して行った。モデルガス (200 ppm NO、200 ppm  $\text{NH}_3$ 、10 vol.%  $\text{O}_2$ 、3 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ 、バランス  $\text{N}_2$ ) を空間速度  $60,000 \text{ h}^{-1}$  で流通させた。検出は FTIR で行った。反応前後の  $\text{NO}_x$  (NO、 $\text{NO}_2$ ) 濃度の差から  $\text{NO}_x$  転化率 (%) を求めた。図 3 に評価装置の概要を示す。

水熱条件に対する触媒劣化挙動を調べるための水熱耐久処理を行った。常圧固定床流通式反応器を用い、10% 水蒸気を含む空気を流通させながら  $700^\circ\text{C}$ 、20 時間熱処理した。3 mL の触媒評価用試料を用い、空間

速度  $6,000 \text{ h}^{-1}$  で処理を行った。

## 3. 結果と考察

### [1] Fe-BEA-F の合成結果

Fe-BEA-F の仕込み条件及び合成結果の一覧を表 1 に示す。いずれの組成においても  $\beta$  型ゼオライトが得られた。生成物の単位格子当たりの Fe 及び Al 原子数をプロットしたものを図 4 に示す。広い組成範囲で結晶化できていることが分かる。

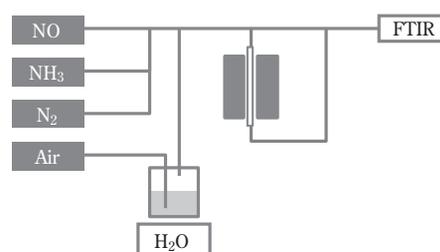


Fig. 3 Flow scheme of  $\text{NH}_3$ -SCR reaction

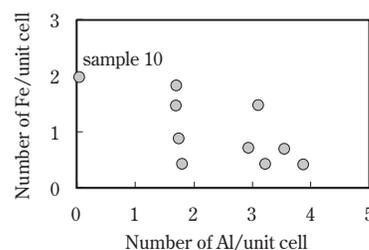


Fig. 4 Numbers of Al and Fe atoms per unit cell of synthesized Fe-BEA-F samples

Table 1 Synthesis conditions and characteristics of Fe-BEA zeolites

Sample	Synthesis conditions <sup>a</sup>				Product (Fe-BEA)					
	Si/Al	Si/Fe	Si/(Al+Fe)	Reaction time [d]	Si/Al <sup>b</sup>	Si/Fe <sup>b</sup>	Si/(Al+Fe) <sup>b</sup>	Fe [wt%] <sup>b</sup>	BET surface area [m <sup>2</sup> /g] <sup>c</sup>	Micropore volume [cm <sup>3</sup> /g] <sup>d</sup>
1	16	90	13.6	13.5	17	84	14.1	1.0	540	0.25
2	16	152	14.5	10.0	15	140	13.9	0.6		
3	20	44	13.8	10.5	19	40	13.0	2.2	510	0.24
4	20	88	16.3	10.5	21	83	16.6	1.1		
5	20	15	17.7	6.5	19	138	16.6	0.6		
6	36	35	17.8	10.5	36	33	17.2	2.7	470	0.23
7	36	44	19.8	10.5	36	41	19.2	2.1	470	0.22
8	36	74	24.3	10.5	35	69	23.4	1.3		
9	36	152	29.1	11.5	35	140	27.7	0.6		
10	—	44	—	10.0	2400	31	30.7	2.9	480	0.22

<sup>a</sup> $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 7.5$ ,  $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0.61$ ,  $\text{HF}/\text{SiO}_2 = 0.50$ , Temperature =  $150^\circ\text{C}$ , Static conditions.

<sup>b</sup>Measured by ICP.

<sup>c</sup>Calculated by the BET method.

<sup>d</sup>Calculated by the t-plot method.

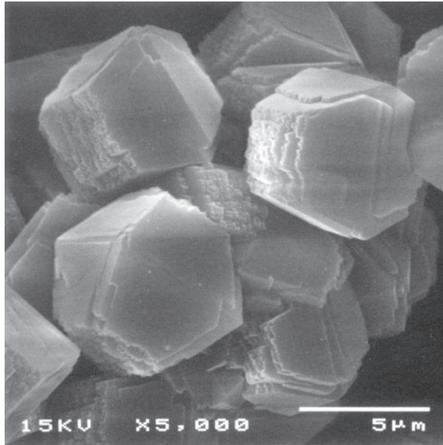


Fig. 5 SEM image of Fe-BEA-F (sample 10)  
Well-defined bipyramidal morphology was observed.

代表的なサンプルのSEM観察結果を図5に示す。高結晶性を示す明瞭な結晶形態が観察された。

## [2] Fe-BEA-FのNH<sub>3</sub>-SCR触媒評価結果

最初にFeの高分散化による活性向上効果の確認を行った。図6にサンプル10のSCR活性を示す。比較対象として、市販のβ型ゼオライト(beta)、及び市販のβ型ゼオライトにFeをイオン交換したもの(Fe/beta)のSCR活性を示した。

活性金属の効果によりFe/betaのSCR活性はbetaよりも大きく向上するが、Fe-BEA-FはFe/betaを更に上回る低温域(200~300℃)の活性を示した。骨格置換による高分散Feの増加が活性向上に寄与したと考えられた。

次に組成が低温活性に与える影響を調べた。組成の異なる各種サンプル及びFe/betaについて、700℃耐久処理前後の200℃におけるNO<sub>x</sub>転化率を図7に示す。いずれも初期は高いNO<sub>x</sub>転化率となったが、Alを実質的に含有しないサンプル10が特異的に高い耐久後NO<sub>x</sub>転化率を示した。他のサンプルはいずれも

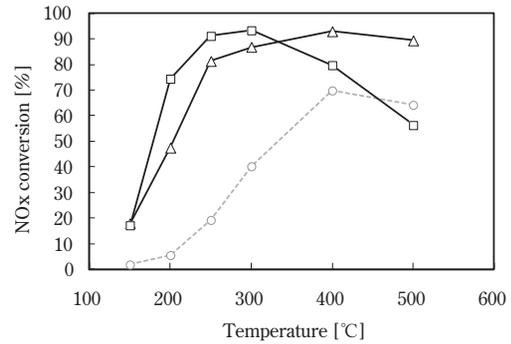


Fig. 6 Conversion of NO<sub>x</sub> over (□) Fe-BEA-F (sample 10), (△) Fe/beta, and (○) beta before hydrothermal treatment at 700 °C for 20 h

耐久後にFe/betaと同等程度のNO<sub>x</sub>転化率まで活性が低下した。

## [3] Fe-BEA-OHの合成結果

Fe-BEA-Fのスクリーニングの結果、最も高活性かつ高耐久性を示したサンプル10の同等品を、フッ化物イオンを用いずに合成可能か検討した。フッ化物イオンは設備腐食性が高く、工業的な量産化には不適だからである。その結果、β型ゼオライト合成に通常必要な量よりも過剰な水酸化ナトリウムを添加することで、高結晶性のAlフリー組成Fe-BEA-OHを合成できることを見出した。Fe-BEA-F(サンプル10)とFe-BEA-OHとの合成条件及び結晶化品物性の比較を表2に示す。Fe-BEA-OHは大量のFe(>7wt%)を取り込んでいることがわかった。これは合成時の高いOH<sup>-</sup>イオン濃度の影響により、Siの一部が液相に溶出したためと考えられた。Fe-BEA-OHのXRDパターンを図8に、SEM観察結果を図9に示す。参考として、公知処方参考に合成したFeAl-BEA-OHのデータを合わせて示した。本処方に依らない場合、一般的にFe-BEA(又はFeAl-BEA)は低結晶性かつ

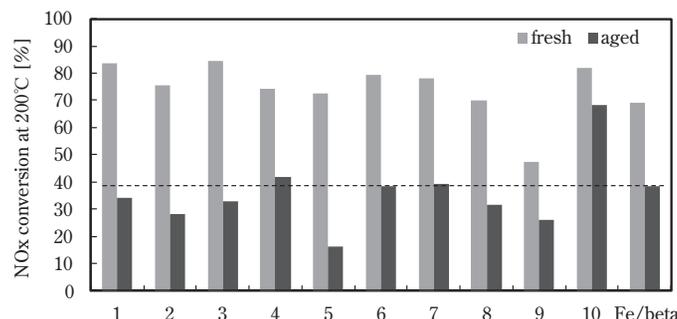
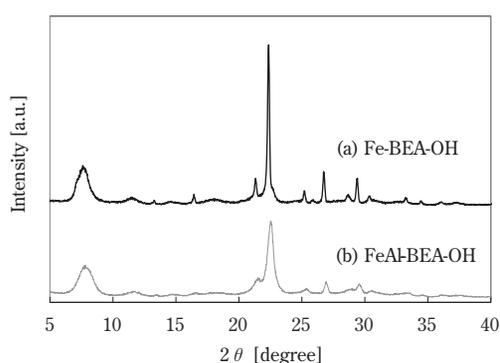
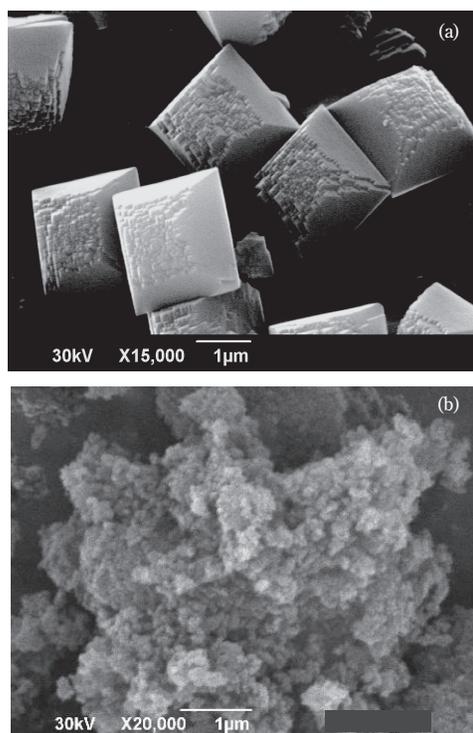


Fig. 7 Comparison of conversion of NO<sub>x</sub> at 200 °C before and after hydrothermal treatment at 700 °C for 20 h  
Figures in sample labels indicate the number of each sample in Table 1.

**Table 2** Hydrothermal synthesis conditions and characteristics of Fe-BEA-OH

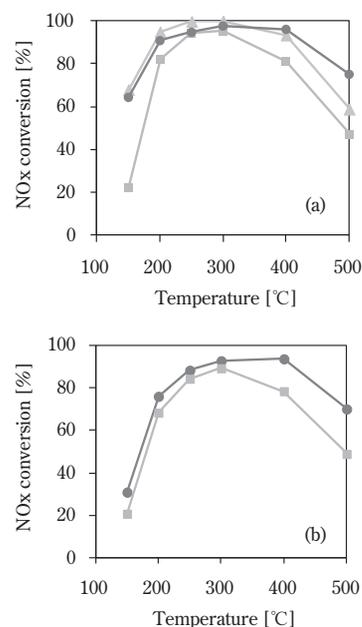
Sample	Synthesis condition									Product				
	Si /Fe	H <sub>2</sub> O /SiO <sub>2</sub>	TEA <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	F <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	Seed [wt.%]	Temp. [°C]	Time [h]	Phase <sup>a</sup>	Si /Al <sup>b</sup>	Si /Fe <sup>b</sup>	Fe [wt.%] <sup>b</sup>	Micropore volume [cm <sup>3</sup> /g] <sup>c</sup>
Fe-BEA-OH	33	10	0.15	0.40	0.55	0	1	170	90	*BEA	550	11.5	7.3	0.24
Fe-BEA-F (sample 10)	44	7.5	0.61	0	0.11	0.50	0	150	240	*BEA	2400	31	2.9	0.22

<sup>a</sup> Am: amorphous<sup>b</sup> Measured by ICP.<sup>c</sup> Calculated by the t-plot method.**Fig. 8** XRD patterns of (a) Fe-BEA-OH and (b) FeAl-BEA-OH. (b) FeAl-BEA-OH was synthesized based on a general method without using excess of NaOH.**Fig. 9** SEM images of (a) Fe-BEA-OH and (b) FeAl-BEA-OH. (b) FeAl-BEA-OH was synthesized based on a general method without using excess of NaOH.

微結晶として得られやすいが、Fe-BEA-OHはフッ化物イオン添加時と類似の高結晶性β型ゼオライトが生成した。大量のFeを骨格に含有しつつ、これだけの高結晶性を示す点が、本材料の顕著な特徴である。

#### [4] Fe-BEA-OHのNH<sub>3</sub>-SCR触媒評価結果

図10にFe-BEA-OHのSCR活性を示す。初期及び耐久後の活性のいずれも、Fe-BEA-Fを上回る結果となった。これは主に、高分散なFeが極めて多量に存在しているためと考えられた。耐久後活性に関しては、Fe-BEA-OHが大量のFeを安定保持可能な高結晶性の骨格を備えていることも重要な前提条件である。初期活性についてここでは更に、Cu系の代表的なSCR触媒であるCu/SSZ-13 (Cu/チャバザイト型ゼオライト) との比較も行った。Cu系SCR触媒は高

**Fig.10** Conversion of NOx over (●) Fe-BEA-OH, (■) Fe-BEA-F (sample 10), and (▲) Cu/SSZ-13 (a) before and (b) after hydrothermal treatment at 700 °C for 20 h

い低温活性を示すことが特徴である (Fe 系は一般に高温活性に優位性がある)<sup>1), 2)</sup>。Fe-BEA-OH は Cu 系 SCR 触媒に匹敵する SCR 活性を示すことがわかる。

### [5] Fe 状態の解析

ここまで見てきた Fe-BEA-F 及び Fe-BEA-OH について、拡散反射 UV-Vis 及び EPR を用いた Fe の状態解析を行い、SCR 活性との関連性を考察した。

まず、Fe がゼオライト骨格に 4 配位  $Fe^{3+}$  (すなわち骨格 Fe) として含有されているか、UV-Vis を用いて確認した。図 11 に、Fe-BEA-OH 合成品 (as-synthesized) の d-d 遷移領域 UV-Vis スペクトルを示す。d-d 遷移領域 (350-550 nm) の吸収からは  $Fe^{3+}$  の配位状態の情報を得られることが知られている<sup>18)</sup>。Fe-BEA-OH は 375、414、439 及び 479 nm に吸収ピークを示した。これは既報の Fe 骨格置換ゼオライトの 4 配位  $Fe^{3+}$  の吸収と一致しており、Fe がゼオライト骨格に導入されていることが確認された。また後

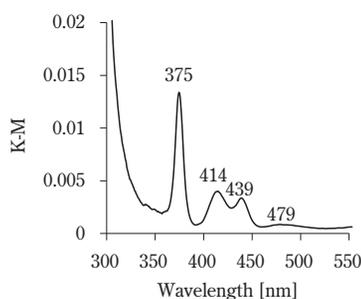


Fig.11 Diffuse reflectance UV-Vis spectrum of the as-synthesized Fe-BEA-OH in the d-d transition region

述の CT 遷移領域に Fe 重合成分の吸収がほとんど無く、試料外観の着色もないことから、ほぼ全ての Fe が骨格に存在していると考えられた。なお、Fe-BEA-F 合成品についても同様の結果であった。

更に、テンプレート焼成除去後のサンプルについて UV-Vis を用いて Fe 重合状態 (孤立  $Fe^{3+}$ 、 $Fe_xO_y$  クラスタ、 $Fe_2O_3$  凝集) の評価を行った。CT 領域 (200-500 nm) には、Fe 重合状態に応じて異なる波長領域に吸収が現れる。一般的には、200-300 nm の吸収を孤立  $Fe^{3+}$ 、300-400 nm の吸収を  $Fe_xO_y$  クラスタ、400 nm 以上の吸収を  $Fe_2O_3$  凝集に帰属する<sup>17)</sup>。Fe-BEA-OH、Fe-BEA-F (サンプル 4 及び 10) 及び Fe/beta の UV-Vis スペクトルを図 12 に示す。また波形分離を行い、上述の帰属に従って各 Fe 成分の定量的な比較を行った結果を表 3 に示す。これらの結果から、Fe-BEA-OH 及び Fe-BEA-F は Fe/beta よりも孤立  $Fe^{3+}$  成分が多く、クラスタ及び凝集成分が少ないことがわかる。Fe-BEA の高い初期 SCR 活性に寄与しているのは孤立  $Fe^{3+}$  成分と考えられた。

なお、Fe/beta のスペクトルに観測される 272 nm 付近の吸収は 6 配位  $Fe^{3+}$  (すなわち骨格外のイオン交換  $Fe^{3+}$  種) によるものと考えられた<sup>17)</sup>。Al 含有量の多い Fe-BEA-F (サンプル 4) は Fe/beta と同様に 272 nm 付近に大きな吸収を示すことから、Fe が骨格から脱離して骨格外のイオン交換  $Fe^{3+}$  種となっていることが示唆された。

次に、拡散反射 UV-Vis で検出された孤立  $Fe^{3+}$  成分の状態を詳細に比較するため、EPR 測定を行った。孤

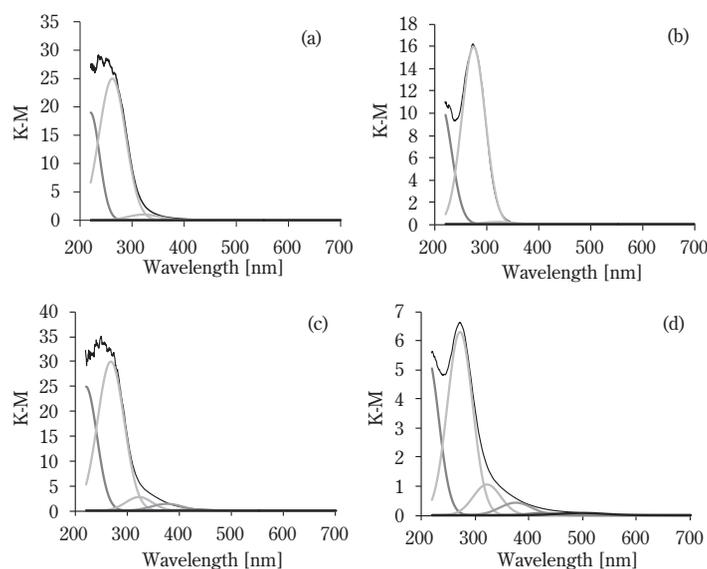


Fig.12 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of (a) Fe-BEA-OH, (b) Fe-BEA-F (sample 4), (c) Fe-BEA-F (sample 10), and (d) Fe/beta before hydrothermal treatment at 700 °C for 20 h.

Table 3 Fe species content calculated from the deconvoluted UV-Vis subbands

sample	Isolated Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> <sub>x</sub> O <sub>y</sub> clusters	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> particles
	[%] <sup>a</sup>	[%] <sup>a</sup>	[%] <sup>a</sup>
Fe-BEA-OH	95.8	4.1	0.1
Fe-BEA-F (sample 4)	98.4	1.4	0.2
Fe-BEA-F (sample 10)	89.5	10	0.5
Fe/beta(14)	79.6	17.2	3.1

<sup>a</sup> Calculated from integrated subbands.

Isolated Fe<sup>3+</sup>:  $\lambda < 300$  nm

Fe<sup>3+</sup><sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters:  $300 \text{ nm} < \lambda < 400$  nm

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles:  $\lambda > 400$  nm

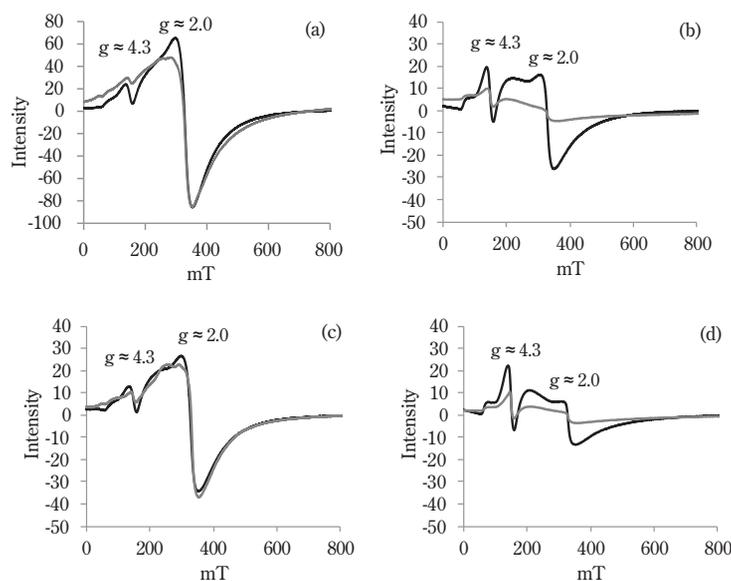


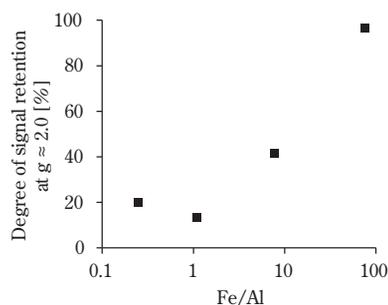
Fig.13 EPR spectra at  $-196^{\circ}\text{C}$  of (a) Fe-BEA-OH, (b) Fe-BEA-F (sample 6), (c) Fe-BEA-F (sample 10), and (d) Fe/beta (black) before and (grey) after hydrothermal treatment at  $700^{\circ}\text{C}$  for 20 h

立 Fe<sup>3+</sup> は孤立電子対を有するため、EPR で配位状態の対称性を評価することができる (4 配位及び 6 配位の区別はできない)。Fe 含有ゼオライトの EPR 測定における解釈と帰属は研究者の間でも必ずしも一致していない<sup>18)~25)</sup>。本考察にあたっては、高対称成分 ( $g = 2.0$ ) を骨格 4 配位 Fe<sup>3+</sup>、歪んだ成分 ( $g = 4.3$ ) を骨格外 (イオン交換) 6 配位 Fe<sup>3+</sup> と帰属して進めた。骨格外 Fe<sup>3+</sup> を歪んだ成分として解釈しているのは、実際の骨格外 Fe<sup>3+</sup> が部分的に酸化物あるいは水酸化物として存在し、ゼオライト骨格酸素及び水の酸素が配位することで、異なる Fe-O 間距離が混在すると考えたためである。

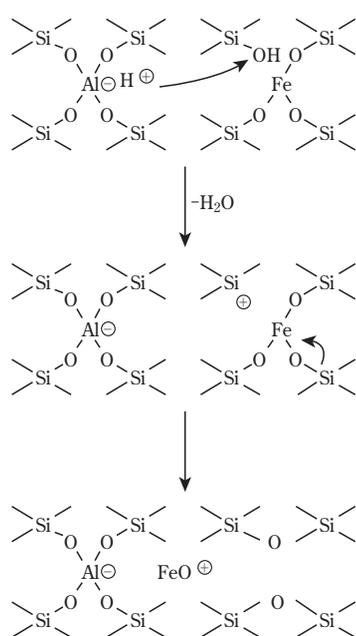
Fe-BEA-OH、Fe-BEA-F (サンプル 6 及び 10)、Fe/beta の耐久処理前後の EPR スペクトルを図 13 に示す。Al を含有しない Fe-BEA-OH 及び Fe-BEA-F (サンプル 10) は骨格 4 配位 Fe<sup>3+</sup> の  $g = 2.0$  成分が主成分であり、耐久後もほとんど変化しなかった。一

方、Al を含有する Fe-BEA-F (サンプル 6) 及び Fe/beta は、初期のスペクトルには違いが見られるものの、耐久後は全体の吸収が大きく減少し、類似のスペクトルとなった。本結果を図 7 の SCR 活性評価結果と対比すると、Fe-BEA において耐久後の SCR 活性に最も寄与する成分は、 $g = 2.0$  成分であると考えられた。すなわち、骨格 4 配位の孤立 Fe<sup>3+</sup> を保持することが Fe-BEA の SCR における高活性の鍵となる。

ここまでに、耐久処理前後の  $g = 2.0$  成分の変化が Al 量と関連することが示唆された。そこで、組成の異なる Fe-BEA-F サンプルについて、耐久処理前後の  $g = 2.0$  成分の残存率と、Fe/Al モル比との関係をプロットしたものを図 14 に示す。Fe/Al = 1 を境に、Fe 量が Al 量に対して過剰になるほど  $g = 2.0$  成分が残存しやすいことが分かった。当該事実、及び、UV-Vis において FeAl-BEA ではイオン交換 Fe<sup>3+</sup> 種の存在が示唆されたこと、FeAl-BEA の EPR スペクトル



**Fig.14** Relationship between the degree of signal retention at  $g \approx 2.0$  before and after hydrothermal treatment at  $700^\circ\text{C}$  for 20 h, and the Fe/Al molar ratio of Fe-BEA-F. Degree of signal retention at  $g \approx 2.0$  = (signal height of aged sample / signal height of fresh sample)  $\times$  100(%)



**Fig.15** Proposed scheme of Fe detachment in FeAl-BEA zeolites

が耐久処理後は Fe/beta のスペクトルと類似することから、骨格 Al 由来の酸点が骨格 Fe を攻撃し脱 Fe するモデルを提案した (図 15)。Al を含有しない Fe-BEA では図 15 に示す Fe 脱離が抑制されることから、 $g = 2.0$  成分が保存され、耐久処理後も高い SCR 低温活性を発現したと考えられた。

#### 4. 結 論

以上のように、自動車排ガス浄化用高機能ゼオライトとして、Fe 骨格置換  $\beta$  型ゼオライトのコンセプトを提案し、高分散 Fe に基づく優れた SCR 活性を実証した。また検討ステージに応じた合成処方を選択により、組成の影響を適切に評価し、Al を含有しない Fe

-BEA の特異な耐久性を見出した。更に、工業的適用が困難なフッ化物を用いない Fe-BEA-OH の合成処方確立し、Fe-BEA-F を上回る性能を確認した。Fe 状態を詳細に解析し、骨格 4 配位の孤立  $\text{Fe}^{3+}$  が耐久処理前後を通じて最も SCR 活性に寄与すると推定した。そのような Fe 種は  $\text{Fe}/\text{Al} > 1$  の時に保存されることを示し、Al 酸点による脱 Fe モデルを提案した。

今後も世界におけるゼオライトのリーディング・カンパニーとして、当社が存在感を発揮し続けられるような技術開発に挑んでいきたい。

#### 5. 謝 辞

本報告にかかる解析では(株)東ソー分析センターに多大な協力を頂いた。この場を借りて感謝を申し上げたい。

#### 参考文献

- 1) I. Nova and E. Tronconi, Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts, Springer (2014)
- 2) M. Colombo, I. Nova and E. Tronconi, Catal. Today 151, 223 (2010)
- 3) M. Iwasaki, K. Yamazaki and H. Shinjoh, Appl. Catal. B Environ. 102, 302 (2011)
- 4) H. Robson, Verified Syntheses of Zeolitic Materials Second Revised Edition 2001, Elsevier, Amsterdam, (2001)
- 5) C.T.W. Chu and C.D. Chang, J. Phys. Chem. 89, 1569 (1985)
- 6) G. Coudurier, A. Auroux, J.C. Vedrine, R.D. Farlee, L. Abrams and R.D. Shannon, J. Catal. 108, 1 (1987)
- 7) R. Kumar, A. Thangaraj, R.N. Bhat and P. Ratnasamy, Zeolites 10, 85 (1990)
- 8) M.J. Annen, M.E. Davis, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1175 (1991)
- 9) R. Murugavel and H.W. Roesky, Angew. Chemie Int. Ed. English 36, 477 (1997)
- 10) Y. Naraki, K. Ariga and T. Sano, Adv. Porous Mater. 4 (2), 125 (2016)
- 11) Y. Naraki, K. Ariga, H. Oka, H. Kurashige and T. Sano, Adv. Porous Mater. 4 (2), 91 (2016)
- 12) Y. Naraki, K. Ariga, H. Oka, H. Kurashige and T. Sano, J. Nanosci. Nanotechnol. 18, 11 (2018)

- 13) P. Balle, B. Geiger and S. Kureti, *Appl. Catal. B Environ.* 85, 109 (2009)
- 14) C. He, Y. Wang, Y. Cheng, C.K. Lambert and R.T. Yang, *Appl. Catal. A Gen.* 368, 121 (2009)
- 15) K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen and R.L. Keiski, *Catal. Today* 100, 217 (2005)
- 16) M. Høj, M.J. Beier, J.-D. Grunwaldt and S. Dahl, *Appl. Catal. B Environ.* 93, 166 (2009)
- 17) J. Perezramirez, J. Groen, A. Bruckner, M. Kumar, U. Bentrup, M. Debbagh and L. Villaescusa, *J. Catal.* 232, 318 (2005)
- 18) D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan and H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6344 (1994)
- 19) S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola and G. Vlaic, *J. Catal.* 158, 486 (1996)
- 20) M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert and A. Brückner, *J. Catal.* 227, 384 (2004)
- 21) J. W. Park and H. Chon, *J. Catal.* 133, 159 (1992)
- 22) B. Wichterlová and P. Jiru, *React. Kinet. Catal. Lett.* 13, 197 (1980)
- 23) A. V. Kucherov and A. A. Slinkin, *Zeolites* 8, 110 (1988)
- 24) A. Brückner, U. Lohse and H. Mehner, *Microporous Mesoporous Mater.* 20, 207 (1998)
- 25) S. Faggian, P. Fiscaro, E. Giamello, R. Gobetto, A. Viale, G. Berlier, C. Lamberti and I. Rossetti, *J. Phys. Chem. B* 107, 8922 (2003)

