

XAFS、IR、排出ガス同時測定による担持 Rh 触媒の NO 浄化反応メカニズム解析

Analysis of Nitric Oxide Reduction Reaction on Supported Rh Catalysts by XAFS, IR and MS Simultaneous Measurements

山岸 弘奈, 小川 亮一, 馬淵 藍, 佐藤 正尚, 青野 剛輝, 曾利 惟恵, 大石 隼輔
Hirona Yamagishi, Ryoichi Ogawa, Ran Mabuchi, Masanao Sato, Koki Aono, Yue Sori, Shunsuke Ohishi

株式会社キャタラー
CATALER Corporation

自動車用排気ガス浄化触媒に使用される貴金属 Rh、Pd、Pt をそれぞれ担持した触媒の NO_x 浄化反応のメカニズムを明らかにすることを目的として研究を進めている。CeO₂ 担体上の Rh 触媒について、NO を通気した際の過渡過程における Rh の化学状態を XAFS、ガスの吸着状態を IR、排出ガス種を質量分析計で同時に測定した。N₂ の選択的生成には Rh の状態と担体の O 吸蔵能が関係していることを明らかにした。

キーワード： 自動車用排気ガス浄化触媒、XAFS、IR、質量分析、排出ガス種、NO 浄化反応

背景と研究目的：

自動車から放出される排気ガスの排出量規制は年々厳しくなり、将来的には排気ガス浄化反応による副生成物も規制する方向で議論されている。弊社では NO_x 浄化反応の副生成物 NH₃、N₂O の将来的な規制に対応した製品の創出に向け、自動車用排気ガス浄化触媒によく使われる Rh、Pd、Pt をそれぞれ担持した触媒について NO_x 浄化反応のメカニズムを明らかにすることを目的として研究を進めている。これまで赤外分光法（IR）やガス分析を中心に反応メカニズムを推定してきたが、詳細を明らかにするには担持金属や担体の化学状態変化を直接的に追跡することが必要不可欠である。本実験では、NO を通気した際の過渡過程における担持金属 Rh と担体 Ce の化学状態を XAFS、ガスの吸着状態を IR、排出ガス種を質量分析器（Q-MASS）で同時に測定することで、NO_x 浄化反応のメカニズムを明らかにすることを目的としている。

実験：

CeO₂ 担体へ硝酸 Rh を前駆体として含浸担持し、773 K で 2 時間焼成することで 3.0 wt% Rh/CeO₂ を得た。調製した試料の測定は SPring-8 BL01B1 において行った。XAFS は Rh K 吸収端も Ce K 吸収端も Si(311)を使用して分光した X 線より透過法で測定した。IR は拡散反射（DRIFTS）法で実施し、XAFS-DRIFTS 同時計測装置の反応セルを用いてガスの流通と測定を実施した。前処理として 5% H₂/He 流通下、773 K で 20 分還元処理を行い、その後 He 下で 573 K まで冷却した。温度が安定した後に流通ガス種を 0.1 % NO/He に切り替え、その過渡過程の XAFS と IR のスペクトルを 30 分測定した。過渡過程における反応生成物はセル下流に設置した Q-MASS にて定量した。

結果および考察：

Fig.1 に 573 K で NO 流通前後の Rh K 吸収端および Ce K 吸収端の XAFS スペクトルを示す。Rh K 吸収端 XAFS スペクトルでは、NO 通気前は金属 Rh の形状をしていたが、NO 通気後時間経過とともに Rh₂O₃ が混じったスペクトル形状に変化した。Ce K 吸収端のスペクトルでは、NO 通気によってホワイトラインのピーク強度が変化しており、NO 通気前後での Ce の状態変化が確認された。

Rh、Ce の XAFS スペクトル、IR、Q-MASS から得られた 3.0 wt% Rh/CeO₂ の 573 K での NO 通気後の過渡過程における Rh と Ce の化学状態、NO 吸着、NO、N₂O、N₂ 排出量の経時変化を Fig.2 に示す。Rh の化学状態は Rh₂O₃ として試料焼成後および金属 Rh として前処理による還元後のスペクトルの線形結合フィッティングより金属 Rh の量を求め、Ce の化学状態変化は規格化したス

ペクトルの 40453.4 eV の吸光度変化より示した。NO 吸着量は IR スペクトルの 1876 cm^{-1} の吸光度より示し、NO、 N_2O 、 N_2 排出量は Q-MASS の 30、44、28 の強度を示した。排出ガス種は、NO 通気開始直後に N_2 が確認され、その後 N_2O 、NO が増加することが確認された。Q-MASS で NO が確認されていない時間域から IR では Rh-NO 吸着ピーク強度が上昇していることから、 N_2O と NO が確認された時の Rh 表面は飽和吸着状態にあったと考える。一方、NO 流通開始直後から速やかに CeO_2 の電子状態が変化したが、Rh は飽和吸着後にゆるやかに酸化することがわかった。

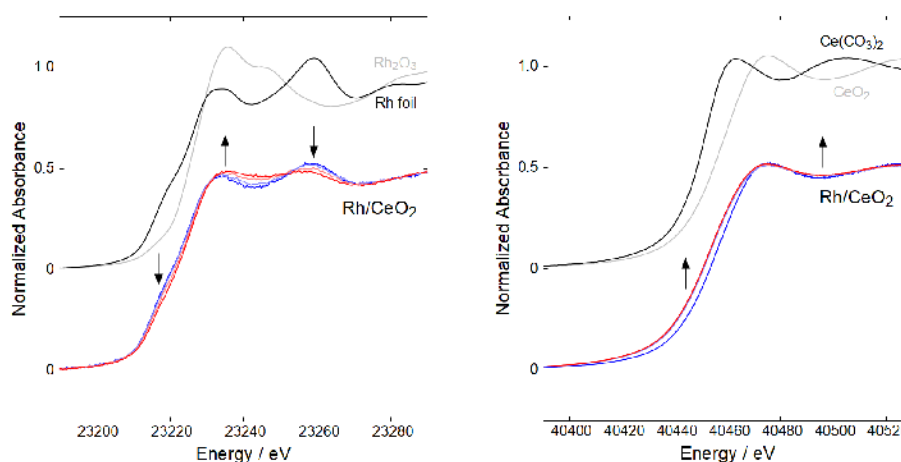


Fig.1 Rh K 吸収端 (左) および Ce K 吸収端 (右) の XAFS スペクトル
NO 通気前を青、NO 通気後 4 分毎に測定したスペクトルを赤のグラデーションで示す。

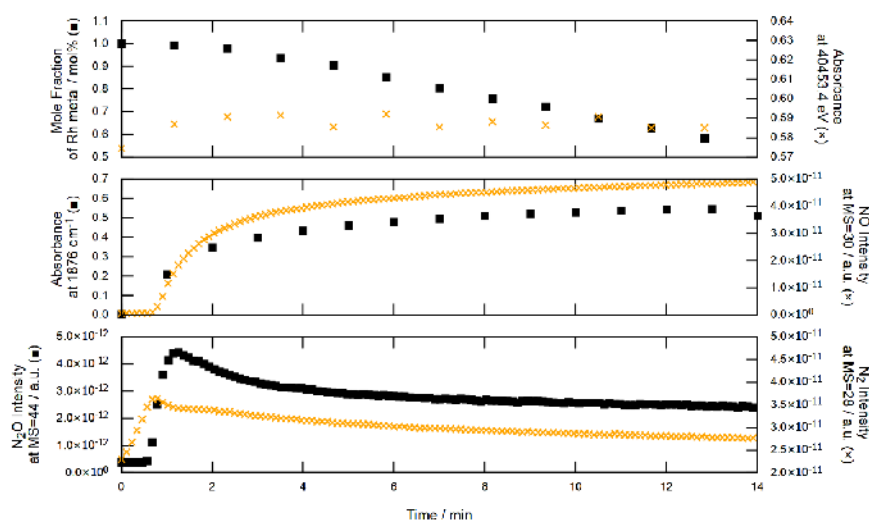


Fig.2 NO 通気時の Rh と Ce の XAFS、IR、Q-MASS の経時変化図
上段 : XAFS による Rh (■) と Ce (×) の変化
中段 : IR による NO 吸着 (■) と Q-MASS で検出された NO 量 (×)
下段 : 生成された N_2O 量 (■) と N_2 量 (×)

以上のことから、初期は金属 Rh に NO が吸着し、解離して生成した O は CeO_2 に貯蔵、解離した N 同士で N_2 のみが生成されたが、解離過程が吸着過程よりも遅いため、Rh 表面は時間経過と共に NO の飽和吸着状態になったと推測する。Rh-NO の飽和吸着と同時に Ce の変化が完了し、Rh は酸化し始め、 N_2O の生成が開始されたことから、 N_2O の生成には Rh や Ce 周辺の酸化が寄与していると考えられる。 N_2 選択性の高い NO_x 浄化 Rh 触媒を創成するためには、 NO_x 浄化反応中に金属 Rh の状態を維持することと、O 吸蔵能の高い担体を使用することが重要であるといえる。

今後の課題：

担持金属種を Rh 以外、例えば Pt にした際の反応の違いについても解析し、結果を比較することで、担持金属種に依存しない包括的な NO 浄化反応メカニズムを明らかにする。