

## Ag 系炭素燃焼触媒の硫黄被毒・再生による構造変化の観察 Analysis on the Structural Changes of Ag Based Carbon Combustion Catalysts Induced by Sulfur Poisoning and Regeneration

多井 豊<sup>a</sup>, 富田 衷子<sup>a</sup>, 三木 健<sup>a</sup>, 諫山 彰大<sup>b</sup>  
Yutaka Tai<sup>a</sup>, Atsuko Tomita<sup>a</sup>, Takeshi Miki<sup>a</sup>, Akihiro Isayama<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(国研)産業技術総合研究所, <sup>b</sup>三井金属鉱業(株)  
<sup>a</sup>AIST, <sup>b</sup>Mitsui Mining&Smelting Co., Ltd.

Pt 代替 Ag-Pd カーボン燃焼触媒に対する硫黄被毒及び再生過程における触媒構造変化を明らかにする目的で、Ag 及び Pd K 吸収端近傍における、in-situ XAFS 測定をおこなった。Ag 単味の触媒では、硫化水素による被毒過程で Ag の硫化が顕著であった。これに対し Ag-Pd 触媒では、主に Pd の硫化が起こり、カーボン燃焼の活性点となる金属的な Ag 成分が維持された。これに続く O<sub>2</sub> との反応過程では、SO<sub>2</sub> の脱離と PdO の再生が確認出来た。このようなサイクルにより、Ag-Pd 触媒は Ag 単味の触媒に比較して、劣化が抑制されるものと推察した。

キーワード： カーボン燃焼、XAFS、硫黄被毒・再生過程

### 背景と研究目的：

ディーゼル粒子フィルター用 Ag 系触媒は Pt 系触媒の代替として近年注目を集めている[1][2]。我々の研究グループにおいても、その高度化のための技術開発を推進している。このなかで、Ag-Pd 触媒が Ag 系触媒の課題であった耐久性を克服し、耐久試験後にも Pt 触媒以上の活性を示すことを明らかにしてきた[3]。今回の課題では、排ガス中の硫黄分の共存の影響について検討した。カーボン燃焼触媒には、NO<sub>x</sub> 吸蔵還元のリッチスパイク時に H<sub>2</sub>S が流れ込む。従って、実際の排ガス中での燃焼メカニズムを明らかにするためには、H<sub>2</sub>S 共存下での金属種の酸化・還元や化合物形成を観察することが有効である。

### 実験：

触媒試料として 12.5wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.5wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 12.5wt%Ag-3.5wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。乳鉢で触媒を粉碎した後、φ10 mm のペレットに成形した。試料を透過型の in-situ セルにセットし、He 気流中で 620°C まで昇温した。セルの温度が安定した後、(I)800ppmH<sub>2</sub>S/He→(II)5～10%O<sub>2</sub>/He→(III)1%H<sub>2</sub>/He と切り替えた際の Ag および Pd K 吸収端近傍の XAFS の過渡応答を BL14B2 において観察した。QXAFS 測定は、Si(111)分光結晶を用いたモノクロメーターを使用した。出口ガスは、四重極質量分析計(QMS)を用いて分析した。

### 結果および考察：

Fig.1 に各触媒の H<sub>2</sub>S 被毒過程(I)の Ag および Pd K 吸収端近傍の EXAFS(FT)を示す。12.5wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においては、初期状態の Ag は僅かに酸化された部分を含む金属状態と推察されるが、H<sub>2</sub>S との反応により、S に相当するピークの強度が増大し、逆に Ag の相対強度が減少した。3.5wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、初期状態の Pd は酸化物と金属成分が混在する。H<sub>2</sub>S との反応が進むと、酸化物と金属成分がいずれも減少し、やはり硫化に伴う S のピークが現れている。これに対し、12.5wt%Ag-3.5wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においては、初期状態では Ag 及び Pd ともに金属状態である。H<sub>2</sub>S の流通により、Ag よりも Pd において硫化が顕著に起こることが分かる。すなわち、Ag 単味の場合に比較して、Ag-Pd 触媒においては、Pd が先に硫化されることで、Ag の硫化が抑制されている。

Fig.2 に O<sub>2</sub> 流通過程(II)の EXAFS(FT)を示す。12.5wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においては、S の短距離側にピークが移動し、O の寄与が増大したと推定できる。XANES 形状の比較から、Ag<sub>2</sub>O ではなく、Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が生成しているものと考えられる。同様の処理を施した試料の X 線回折(XRD)結果もこの解釈を支持する。これに対し、3.5wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、S の寄与によると思われるショルダーが消失する

と共に、Pd-Pd 結合の寄与が増大する。このことより、S 分は酸化によって脱離するものと予想される。さらに酸素を流通すると、Pd-Pd 結合の寄与は逆に減少し、O 由来のピーク、および、PdO 第二シエルの Pd( $R \approx 3.2 \text{ \AA}$ )由来のピークが増大することから、Pd の酸化が進むことが分かる。12.5wt%Ag-3.5wt%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  においては、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  の生成に伴い、O 由来のショルダーが観測されるが、S 分が少ないため、Ag 単味の触媒ほど顕著ではない。一方、Pd 側は Pd 単味の触媒と同様の振る舞いをした。これらの結果から、Ag-Pd 触媒では、被毒時の Pd の硫化→通常運転条件下での  $\text{O}_2$  との反応による  $\text{SO}_2$  の脱離と PdO の再生により、カーボン燃焼の活性点である金属的な Ag が維持され、燃焼活性も維持できるものと推察される。

$\text{H}_2$  流通過程(III)においては、いずれの触媒においても酸化物、硫化物が減少し、金属成分が増大した。

### 今後の課題：

今回の測定で、Pd による Ag の被毒抑制効果が示唆された。Ag-Pd 触媒はその組成により、触媒の初期構造が変化するので、今後、今回とは異なる組成の触媒について同様の実験を行い、被毒抑制効果を検証する必要がある。また、同じ、白金族である Pt による抑制効果の比較検討も行う予定である。

### 参考文献：

- [1] 古川ら、自動車技術会 2015 年春季大会、講演番号 256.
- [2] 都築ら、自動車技術会 2015 年春季大会、講演番号 257.
- [3] 多井豊 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014B), 2014B1665.

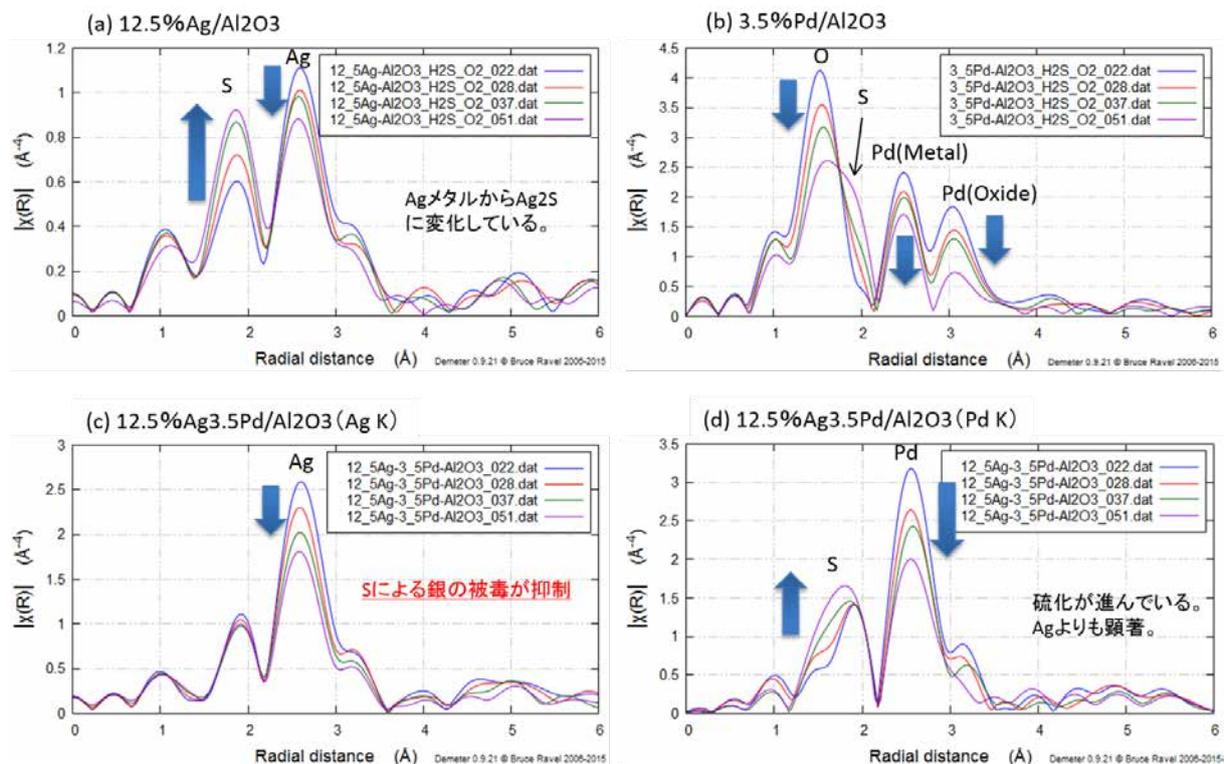


Fig.1.  $\text{H}_2\text{S}$  被毒過程の変化

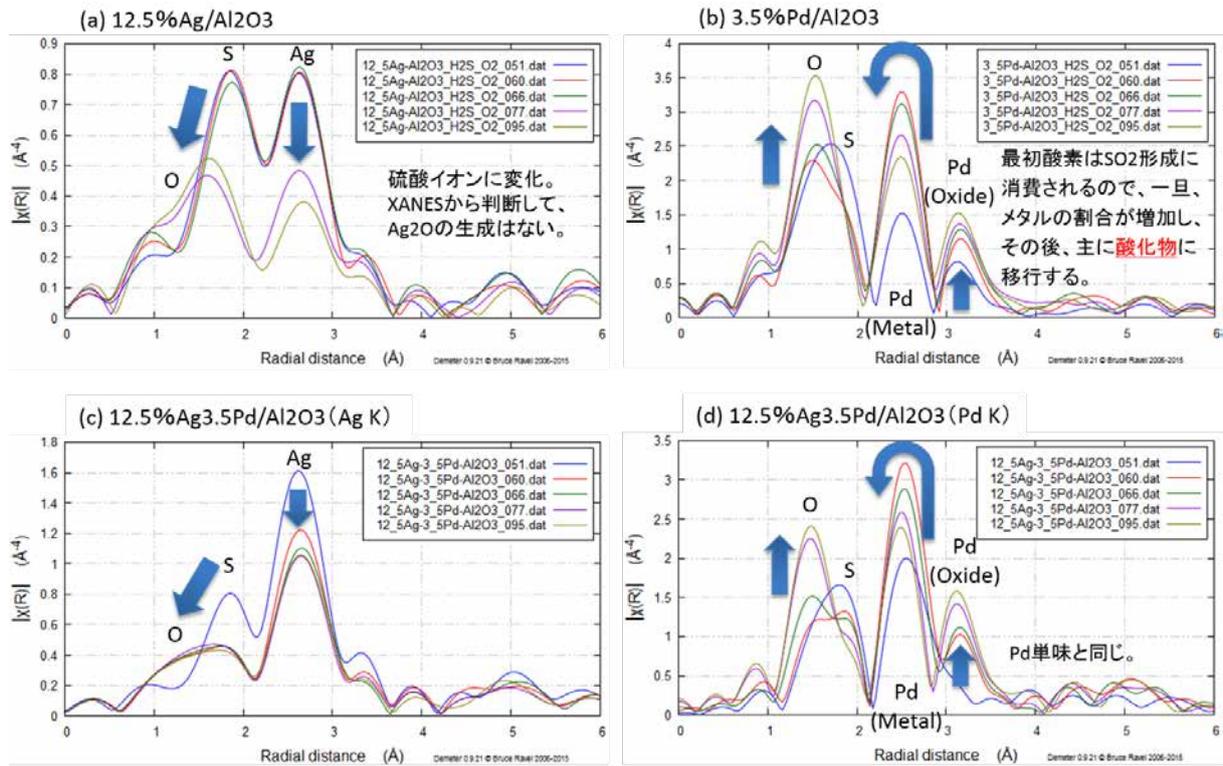


Fig.2. 酸化過程の変化