



# 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2013I002

研究責任者： 高原 達夫、株式会社 住化分析センター

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 PF-AR NW2A

利用期間： 2013年 4月～ 2013年 12月

## DXAFS を利用した排ガス浄化用貴金属触媒の反応メカニズム解析 Reaction mechanism analysis of exhaust gas catalyst using energy dispersive XAFS

高原 達夫、高橋 照央、福満 仁志、藤本 智成、東 遥介

Tatsuo Takahara, Teruo Takahashi, Hitoshi Fukumitsu, Tomonari Fujimoto, Yosuke Azuma

株式会社 住化分析センター  
Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.

**アブストラクト**：ガスフロー環境下における Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化還元反応を DXAFS 法により追跡した。O<sub>2</sub> による酸化反応において、低温領域では反応速度が見かけ上 2 成分の速度成分からなることが示唆された。また H<sub>2</sub> による還元反応では、0 次反応的な挙動からわずかに異なる挙動を示した。これらの実験結果は Quick XAFS 法による事前検討では確認することができず、DXAFS 法の優れた時間分解能により観測が可能となった。DXAFS 法が触媒の動的な挙動の解明へ有用であることを確認することができた。

Energy dispersive XAFS (DXAFS) was applied to investigate the redox reaction of Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a time resolution of a few milliseconds under gas flow condition. The results showed that the rate of the oxidation reaction could be divided to two components at the low temperature region and that the rate of the reduction reaction was slightly different from zero-order reaction. These results had not been obtained in our previous study using Quick XAFS(QXAFS) measurements due to its limited time resolution. The high time resolution of DXAFS enabled us to observe these behaviors of Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Thus, the availability of this method to study the dynamics of heterogeneous catalysts was confirmed.

**キーワード**： DXAFS、触媒、*in situ* 測定

### 1. はじめに：

排ガス触媒をはじめとする不均一系触媒は、性能向上や貴金属低減等を目指し、精力的に研究開発が行われている。近年では更なる貴金属低減化を実現するために触媒反応機構の研究も必要とされている。特に触媒が利用される実駆動環境における触媒の挙動を把握することが求められている。

X線吸収微細構造(XAFS)は、着目元素の価数や周辺近傍構造が観測できる分析手法である。X線の高い透過性を活かした*in situ*実験が近年盛んに行われており、ガス雰囲気や温度を制御した環境下でのXAFS測定結果が多く報告されている[1]。

エネルギー分散型XAFS(DXAFS)は数ミリ秒の高い時間分解能を持ち、触媒反応のごく初期における構造変化を観察することができる。こうした特徴を利用して真空にした*in situ*セル中で触媒とガスを反応させた際のXAFSスペクトルの変化から、触媒構造変化の速度論的な議論

も行われている。一方で実際の触媒は反応ガスと継続的に反応するガスフロー環境におかれている場合が多い。

そこで、本研究ではPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を試料として酸化・還元反応のDXAFS測定を行った。ガスフロータイプの*in situ*セルを利用し、実系に近い環境下においてDXAFS測定を行った。

### 2. 実験：

市販の5 wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約200 mgをペレット状に形成して試料とし、測定に供した。

DXAFS測定は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の NW2Aにおいて実施した。ガス混合器、*in situ* セルはビームライン設備の備品を利用した。試料の酸化にはO<sub>2</sub>/He、還元にはH<sub>2</sub>/Heガスをそれぞれ用いており、濃度が5%となるようガス混合器で調節した。測定系の概略図を図1に示す。フロー測定に対応できるように接続し、アウトガスの一部を四重極質量分析計(Q-mass)に取り込み、ガス組成の測定も行った。

酸化、還元反応は200, 300, 400 °Cの3つの温度条件で行った。それぞれの温度で測定する前に400 °Cで試料を酸化、還元し完全に金属あるいは酸化物の状態にした。この後、Heガスをフロー中の*in situ*セルにH<sub>2</sub>またはO<sub>2</sub>ガスを導入、XAFS測定とQ-massによるガス分析を行った。なお、*in situ*セルへのガス導入とXAFS測定開始のタイミングは外部制御により同期させた。

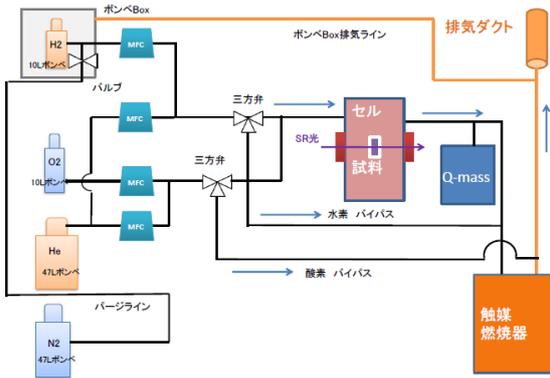


図1 実験系配管図

### 3. 結果および考察:

#### [酸化反応]

図2に400 °Cにおける酸化反応のDXAFS測定結果を示した。24.4 keV付近に観測されるXANESの構造が約90秒かけて変化していることがわかる。得られたスペクトル中で変化の大きい24367 eVにおける吸光度の時間変化を用いて、以降の速度論等を議論する。

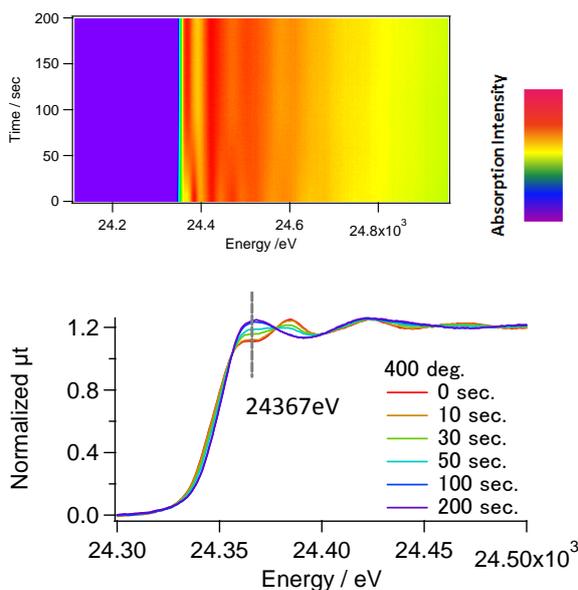


図2 400 °Cにおける酸化反応中のXAFSスペクトル

図3には各温度における24367 eVにおける吸光度の時間変化を示した。各プロファイルは時間原点の吸光度で規格化を行った。200 °Cと300 °Cの吸光度変化は50秒程度までの速い立ち上がりとなり、それ以降の変化は2成分からなると考えられる。一方で400 °Cの吸光度変化はほぼ1次反応に従っていると考えられる。既報によると、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化反応は1次反応であると考えられている[2]。しかし得られた結果からは低温領域では吸着ガスの脱離など別の律速要因が存在すると推察される。

また、以前に同系でQXAFSを利用して測定した際は時間分解能が30秒程度であることから、反応初期の詳細な挙動を捉えることはできなかった。

また、図3(b)にはQ-massのm/z = 32におけるイオン電流強度の時間変化を示した。温度上昇に伴い、強度の立ち上がりが遅れていることがわかる。これは触媒反応による酸素の消費量が増加していることを示しており、200, 300 °Cでは酸化反応が完全に進行していないことが示唆されている。この結果はXAFSスペクトルの変化量の傾向と一致している。

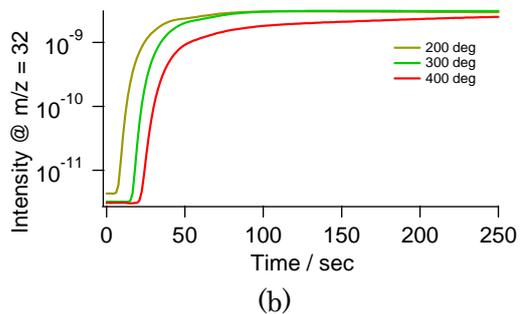
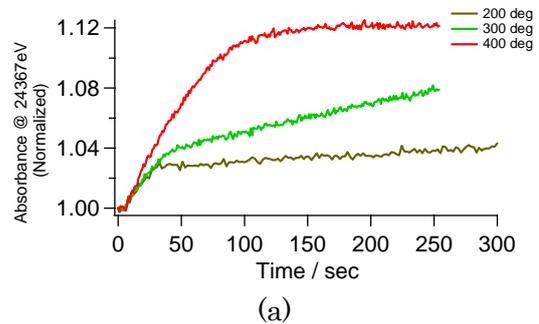


図3 (a)各温度における24367 eVにおける吸光度変化 (b) 各温度におけるQ-massのm/z = 32における信号強度

## [還元反応]

次に、400 °Cにおける還元反応の DXAFS 測定結果を図 4 に示した。価数変化は約 60 秒程度で完了し、酸化反応よりも速い反応であった。

また、酸化側と同様に異なる温度条件で実験を行った結果を図 5 に示した。本実験系では、還元反応の時間プロファイルは温度条件に依存しなかった。これは H<sub>2</sub> ガス濃度が低く、流入量が少ないため、系内に供給される水素の量が反応の律速になっているためと考えられる。十分量の H<sub>2</sub> 存在下の Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元反応は本測定よりも速いものと推察される。

さらに、吸光度の時間変化は 0 次の速度則に完全に一致しないことがわかる。これは既報[2]にも報告されており、酸化パラジウム粒子内部の酸素原子の移動速度と粒子表面の還元反応の速度が反応初期と後期では異なることに由来すると考えられる。このような素過程を反映した挙動がガスフロー測定でも観測できることが、本実験により確認された。

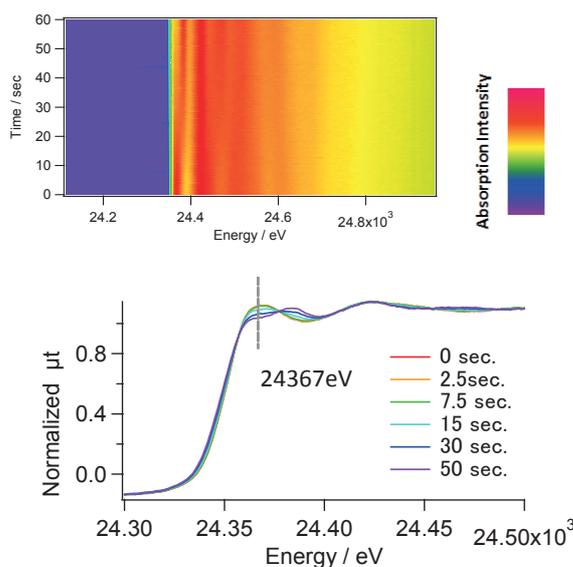


図 4 400 °Cにおける還元反応中の XAFS スペクトル

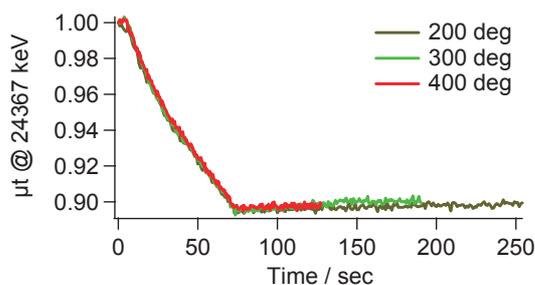


図 5 各温度における 24367 keV における吸光度変化

## 4. まとめ：

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化還元反応を、ガスフロー環境下で、DXAFS 法を利用して追跡した。低温での酸化反応を解析すると見かけ上の反応速度は 2 成分からなることが示された。また、還元反応では 0 次反応に完全には従わないことが示された。これらの挙動は高い時間分解能をもつ DXAFS 測定によりはじめて観測されており、本手法の不均一系触媒の研究への有用性を強く示している。また、ガスフロー環境下での Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化還元反応の挙動は、複雑な実験条件下での *in situ* 実験に向けた基礎的かつ有益な知見であると考えられる。

## 今後の課題

ガスを利用した *in situ* 実験では実験系の構築に多大な時間と労力を要することが課題と考えられる。限られたビームタイムの中で有益に放射光を利用するために、ガスラインの構築やセル周辺のセットアップにかかる時間が短縮され、効率的に実験を行うことが可能になれば、*in situ* XAFS 実験が今以上に価値の高い分析手法として活用されるのではないかと期待している。

## 謝辞

本課題は PF のスタッフの支援のもと実施されました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1]例えば、Nagai et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, (2013) など  
 [2]Katayama et al., *Photon Factory Activity Report 2012*, #30, (2013) B

## 成果発表状況：

なし。

\*t.takahara@scas.co.jp