



先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】 フォトンファクトリーの戦略的産業利用

課題番号： 2008I004
研究責任者： 木村正雄、新日本製鐵(株) 先端技術研究所
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 AR-NW2A
利用期間： 平成 20 年 1 月～12 月

酸化物触媒の反応観察 Observation of reactions by oxide catalyst

木村正雄¹・上村賢一¹・永井 徹¹・丹羽尉博²・稲田康宏²・野村昌治²
Masao Kimura¹, Kenichi Uemura¹, Toru Nagai¹, Yasuhiro Niwa², Yasuhiro Inada², and Masaharu Nomura²

¹新日本製鐵(株), ²高エネルギー加速器研究機構
¹Nippon Steel Corp., ²KEK

アブストラクト：

放射光 Dispersive XAFS 法 (X-ray Absorption Fine Structures)により、酸化物上にパラジウムを担持した触媒を高温ガス中に保持した際に生じるパラジウムの挙動を観察した。その結果、短時間での構造変化の観察に成功し、このモデル触媒について反応メカニズムに関する基礎的知見を得ることができた。

We have performed *in situ* observation of change in structures of palladium on oxides under various kinds of gas at high temperatures by dispersive XAFS (X-ray Absorption Fine Structures) using synchrotron radiation. We have successfully observed reactions with a short time-resolution, giving fundamental information on the reaction mechanism of the model catalyst.

キーワード： Dispersive XAFS、触媒、その場観察

1. はじめに：

エンジンからの排ガス中に含まれる NO_x, SO_x, CO 等の物質を含有するガスの浄化を高効率に行うことは、環境負荷を低減するための重要な技術である。そのためには、安価・高効率・長寿命の条件を満たす触媒開発が重要となる。しかしながら、実環境での触媒の挙動を原子レベルで観察するためには高度の観察技術が必要となるため、十分な知見が蓄積されておらず、効率的な触媒開発の障害のひとつになっている。

そこで、放射光 XAFS 法 (X-ray Absorption Fine Structures)により、酸化物上にパラジウムを担持した触媒を高温ガス中に保持した際のパラジウムの挙動をその場(*in situ*)解明することを目的とした研究を行った。

当該触媒を高温ガス中に保持した際の、担持金属の環境構造を得ることを目標とした。そして、環境構造と温度およびガス種等の雰囲気との関係を解明する。

2. 実験： 短時間にXAFSスペクトルを観察するために、Dispersive XAFS[1,2]と呼ばれる方法を用いた。この方法では、広範囲のエネルギーのX線を含む白色X線を、そのエネルギー毎に異なる入射角度で試料に照射する。そして異なる出射角度で試料から透過してきたX線を一次元検出器で同時に測定する。これにより、エネルギースキャンすることなく、短時間でXAFSスペクトルの測定が可能になった。

試料にはアルミナ担持Pd (Pd担持量3 wt%)を用いた。真空排気された*in situ*セル内に反応ガスを迅速に導入し、反応の過程を、KEK, PF-AR NW2AにおいてPdのK吸収端近傍でDXAFS測定した。

3. 結果および考察：

酸素ガス中、673 K での酸化反応における XANES スペクトルの時間変化を図 1 に示す。Pd の環境構造が、短時間で Pd(0) から PdO へ変化していることが明瞭に観察できた。

スペクトルの時間変化を定量解析すると、酸化過程では吸光度が時間に対して指数関数的に変化することが判明した。つまり、酸化反応は Pd に関して一次反応であることが明らかになった。

酸化過程における吸光度の時間変化を指数関数によってフィッティングすることにより速度定数を決定した。様々な温度での速度定数の圧力と温度に対する依存性を図 2 に示す。酸化過程の速度定数は酸素圧の増大とともに速度定数が一定値へ収束する傾向が見られた。図 2 の結果から、アルミナ上の Pd の酸化反応では、Pd と酸素の吸着化学種が生成する律速反応を経て二価の Pd に酸化されていると考えられる。

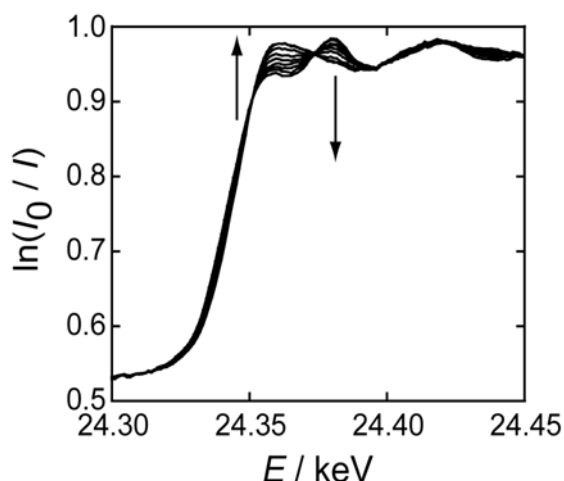


図 1 CO 還元後の酸化過程における Pd の XANES スペクトル変化 (673 K)

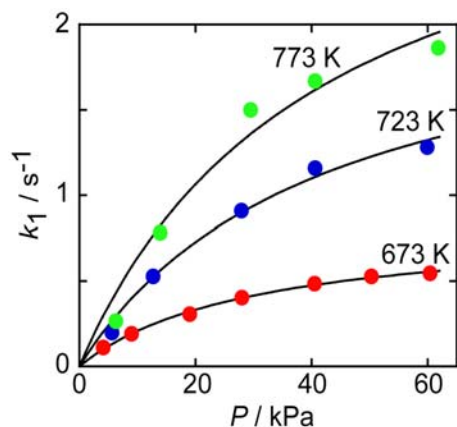


図 2 酸化反応速度定数の圧力-温度依存性

4. まとめ：

Dispersive XAFS と触媒反応システムを用いた手法により、高温ガス中での触媒挙動の原子レベル観察が可能であることが判明した。

そして、モデル的な触媒について反応メカニズムに関する基礎的知見を得ることができた。

今後、こうした知見を活用して、安価・高効率・長寿命の条件を満たす新たな触媒の開発につなげたい。こうした触媒は、各種工業プロセスの環境負荷の低減という社会的ニーズが高い課題において、重要な役割を果たすことが期待できる。

参考文献

- [1] T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981) 2223.
- [2] 稲田康宏, 丹羽尉博, 野村昌治: *放射光*, **20(4)** (2007) 242.

成果発表状況：

- (1) 木村正雄, 排ガス浄化触媒の開発と反応観察、イノベーションつくば (2008.12.2) .