

In situ XAFS による NO_x 吸蔵材料の動的挙動観察 *In situ* XAFS study on dynamic behavior of NO_x storage material

細川 三郎^a, 吉山 優志^a, 森下 真成^a, 梶野 剛延^b, 田中 庸裕^a
Saburo Hosokawa^a, Yuji Yoshiyama^a, Masashige Morishita^a, Takanobu Kajino^b, Tsunehiro Tanaka^a

^a 京都大学, ^b 株式会社デンソー
^a Kyoto University, ^b DENSO CORPORATION

ディーゼル自動車の Pt 系 NO_x トラップ触媒の代替材料として、近年ペロブスカイト酸化物が注目されている。その中で、我々はペロブスカイト酸化物の一種である Sr₃Fe₂O₇ の格子酸素を利用した NO 酸化が吸蔵反応に寄与していることを見出している。本研究では、SrTiO₃ の Ti サイトに異種遷移元素を添加した材料の NO_x 吸蔵能を評価した。その結果、Mn および Co を添加した触媒が高い NO_x 吸蔵能を示した。*in situ* XAFS 実験の結果から、Co 添加触媒では、NO 流通下において Co の還元が進行するのに対して、Mn 添加触媒では Mn の還元挙動は明確に認められなかった。すなわち、高い NO_x 吸蔵量を示す触媒においても、添加元素により NO 吸着形態が大きく異なることが明らかとなった。

キーワード： ペロブスカイト酸化物, NO_x トラップ触媒, 自動車排ガス浄化触媒

背景と研究目的：

ディーゼル自動車等から排出される排ガス成分は、ガソリン自動車と比較して空燃比が大きいため、酸素が過剰に含まれる（空燃比 A/F = 25–60）。そのため、炭化水素や一酸化炭素を酸化し浄化することは容易であるが、NO_x を N₂ に還元し浄化することは困難である。このような排ガス雰囲気において NO_x を除去する方法の一つに、Pt/Ba/Al₂O₃ に代表される NO_x トラップ触媒を用いた除去方法がある。本触媒では、Pt 上で NO を NO₂ に酸化し、塩基性物質である Ba に硝酸塩として NO_x を吸蔵する[1]。しかし、Pt/Ba/Al₂O₃ では高温下での Pt 粒子のシンタリングによる活性低下や、473 K 以下の低温条件下での大幅な活性低下の問題がある。

元素戦略の観点から、ペロブスカイト酸化物をベースとした非 Pt 系 NO_x トラップ触媒の開発が近年盛んに研究されており、我々もペロブスカイト酸化物の一種である Sr₃Fe₂O₇ が従来触媒の Pt/Ba/Al₂O₃ に匹敵する活性を示し優れた熱安定性を有することを報告している[2]。また、Sr₃Fe₂O₇ での NO_x 吸蔵反応では、ペロブスカイト骨格の格子酸素が NO の酸化過程に大きく関与していることも明らかにしている[3, 4]。しかし、本触媒は二酸化炭素や水蒸気などの被毒ガスとの共存下では活性が大きく低下する点が問題となっている。そこで、本研究では、ペロブスカイト酸化物の B サイトに高い化学的安定性を有する Ti を用いた SrTiO₃ に注目し、Ti サイトの一部を Mn, Fe, Co で置換したものについて NO_x 吸蔵能を評価した。その結果、高い NO_x 吸蔵活性と化学的安定性の付与に成功した。

本研究課題では、遷移金属元素を添加した SrTiO₃ の NO 酸化機構を明確にするため、*in situ* XAFS 測定により NO 流通下での Co および Mn の還元挙動の追跡した。

実験：

SrTi_{0.8}M_{0.2}O₃ (M = Mn, Fe, Co) は錯体重合法により前駆体を合成し、1273 K で 2 時間焼成することで目的の複合酸化物を得た。NO_x 吸蔵反応は 10% O₂/He 気流中で 773 K、1 時間前処理を施した後、反応ガス(500ppm NO, 10% O₂, He balance)を 573 K で流通させた。NO 酸化反応(NO-TPO)は 100% O₂ 気流中で 973 K、1 時間前処理を施した後、500 ppm NO/He 流通下で 303 K から 973 K まで 20 K min⁻¹ で昇温させることにより行った。NO 流通下での *in situ* XAFS 測定では、100% O₂ 気流中で 773 K、20 分間前処理を行った後、反応ガス(1% NO/He)を流通させながら 873 K まで昇温し、その際の Mn および Co K-edge のスペクトルを測定した。

結果および考察：

SrTi_{0.8}M_{0.2}O₃ を用いて NO_x 吸蔵反応を行った結果を Fig. 1 に示す。触媒に SrTiO₃ を用いた場合、NO_x 吸蔵量は僅かであった。ところが、異種遷移元素を添加した触媒では NO_x 吸蔵能が発現した。さらに、Fe を添加した触媒に比べ、Mn および Co を添加した触媒が特に高い NO_x 吸蔵活性を示した。

NO と格子酸素の反応性を NO 酸化反応 (NO-TPO) で評価したところ (Fig. 2)、Co 添加触媒は低温域で高い NO 酸化活性を示したのに対し、Mn 添加触媒では格子酸素が NO 酸化にほとんど関与していないことが認められた。すなわち、Mn 添加触媒では、NO の酸化過程を経由しない経路で、NO 吸蔵反応が進行したものと考えられる。

SrTi_{0.8}Co_{0.2}O₃ および SrTi_{0.8}Mn_{0.2}O₃ の格子酸素と NO の反応性を *in situ* XAFS にて評価した (Fig. 3)。なお、格子酸素の反応性は遷移金属種の還元挙動から見積もった。その結果、SrTi_{0.8}Co_{0.2}O₃ は 500 K 付近から吸収端のシフトが顕著に確認でき、Co の還元が進行していることが認められた。すなわち、NO は格子酸素と反応し、NO₂ へと酸化されていることが考えられる。一方、SrTi_{0.8}Mn_{0.2}O₃ における Mn K-edge スペクトルの質は悪いものの、NO による Mn の還元は顕著に進行していなかった。このような XAFS 測定結果は、NO-TPO の結果と良く対応している。これらの結果は SrTiO₃ への添加元素によって NO 吸着形態が大きく異なることを示唆している。

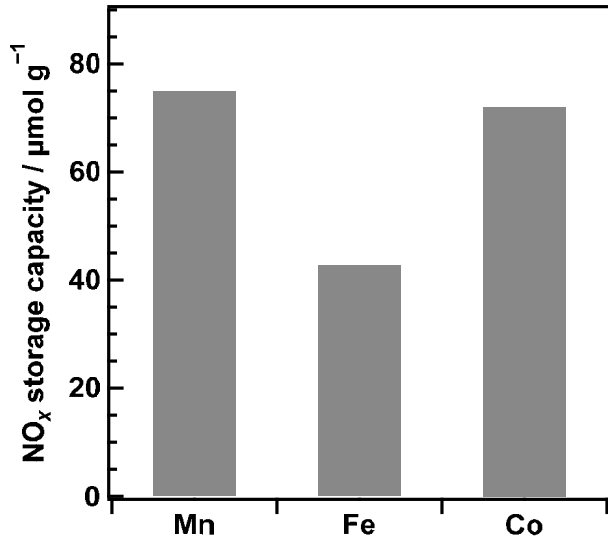


Fig. 1 573 K における SrTi_{0.8}M_{0.2}O₃ (M = Mn, Fe, and Co) の NO_x 吸蔵反応の結果

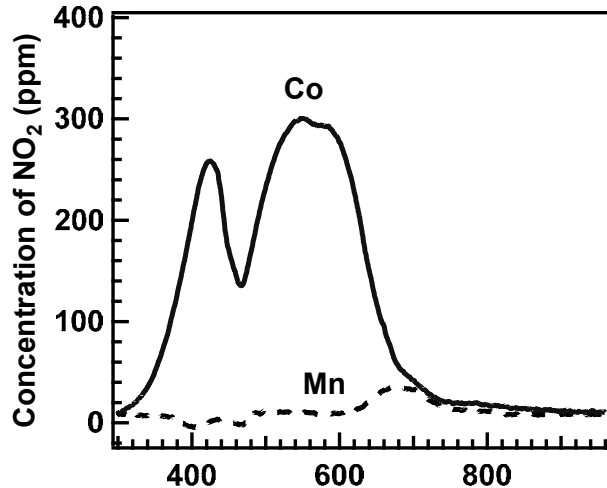


Fig. 2 SrTi_{0.8}M_{0.2}O₃ (M = Mn, Co) の NO 酸化反応の結果

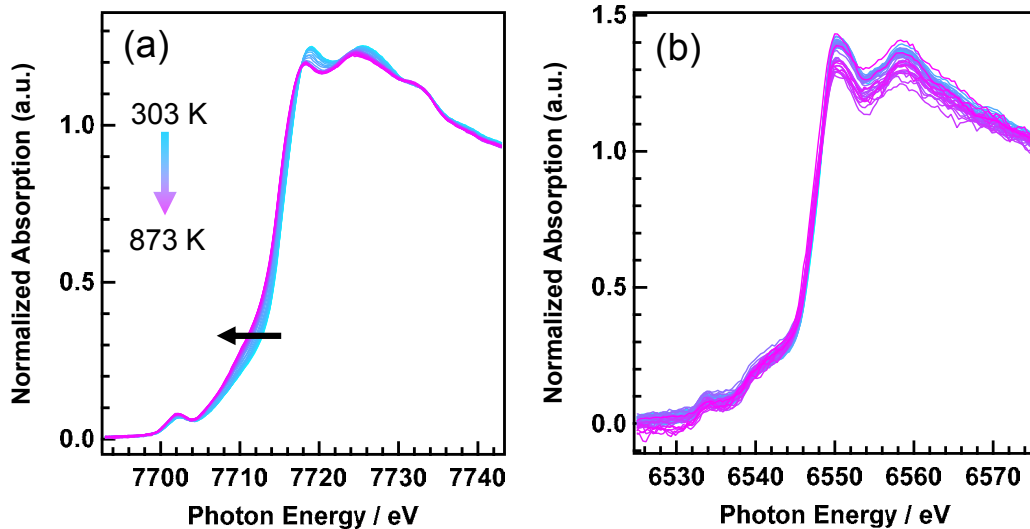


Fig. 3 SrTi_{0.8}M_{0.2}O₃ (M = Mn, Co) の NO 流通下における *in situ* XAFS 測定結果
(a) Co K-edge, (b) Mn K-edge

今後の課題

本研究により、今後は表面での NO 吸着形態を詳細に検討する必要があることが明らかとなった。

参考文献：

- [1] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi and K. Kasahara, *Catal. Today*, **27**, 63 (1996).
- [2] K. Tamai, S. Hosokawa, H. Okamoto, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 26985 (2019).
- [3] K. Tamai, S. Hosokawa, K. Onishi, C. Watanabe, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *ACS Catal.*, **10**, 2528 (2020).
- [4] K. Tamai, S. Hosokawa, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 24181 (2020).