

## Ag-Pd 触媒上でのカーボン燃焼メカニズムの解析 Study on the Carbon Combustion Mechanism on the Ag-Pd Catalyst

多井 豊, 難波 哲哉, 富田 衷子, 三木 健  
Yutaka Tai, Tetsuya Namba, Atsuko Tomita, Takashi Miki

(独)産業技術総合研究所  
AIST

不活性ガス雰囲気、あるいは酸素共存下における、アルミナ担持 Ag-Pd 触媒上でのカーボン燃焼メカニズムを明らかにするため、Ag および Pd K 吸収端の昇温 XAFS 測定をおこなった。酸素を流通させた場合、Ag-Pd、Ag、および Pd 触媒では、それぞれ、420, 600, 650°C 附近をピークにカーボンの燃焼が確認された。この燃焼温度の大きな差は、Ag-Pd 触媒では PdO 表面からの移動する酸素を有効にカーボン燃焼に利用できるためと推察した。

キーワード： カーボン燃焼、XAFS、触媒調製過程解析

### 背景と研究目的：

白金族元素(PGM : Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt)は、南アフリカおよびロシアにその 9 割近くが偏在し、それらの地域における政情、輸出・入に係る政策、気候、電力インフラの脆弱性等による供給リスクが懸念されている[1]。これら元素の工業用途の殆どは自動車排ガス浄化触媒であることから、その白金族使用量削減を指向した触媒の開発・改良が急務の課題となっている。このような社会的背景の元、我々の研究グループでは、NEDO 希少金属代替技術開発プロジェクト「白金族代替 Ag 系 DPF 触媒システムの実用化開発」において、Ag 系実用触媒の機能性解析を進めている。本課題においては、スス燃焼反応の触媒として高い活性を示す Ag-Pd 触媒の今後の改良に向けて、燃焼時の Ag および Pd の局所構造や酸化状態を XAFS で調べることにより、Ag-Pd 合金触媒上での酸化機構の明確化を目的とした。すでに、これまでの不活性ガス雰囲気下での実験から、Ag-Pd 合金触媒においては、PdO から移動する酸素によって、低温でカーボン燃焼が起きることが推定された[2]。本実験では、酸素存在下、および Ag、Pd 単味の触媒上での燃焼挙動の比較から、本仮説の妥当性を吟味した。

### 実験：

触媒試料(3wt%Ag-3wt%Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3wt%Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3wt%Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に 1/100 の重量のカーボンを添加し、乳鉢で混合した後、 $\phi$ 10 mm のペレットに成形した。In-situ 透過セルに試料をセットし、He または、10%O<sub>2</sub>/He 気流中 700°C まで 10 °C/min で昇温した。XAFS 測定は、Si(311)分光結晶を用い、ミラー角度は 1.8 mrad とした。また、測定範囲は 24014 eV~26784 eV とし、Pd および Ag の K 吸収端近傍における XAFS を約 20°C おきに同時に観測した。出口ガスは、四重極質量分析計を用いて分析した。

### 結果および考察：

図 1 には、昇温過程における、Pd の E<sub>o</sub> の変化を示した。He 中の Pd 酸化数は、Ag-Pd 触媒、Pd 触媒のいずれにおいても 200°C 附近から緩やかに減少し、僅かな温度差はあるものの、600°C 附近からは急激に減少した。この傾向は、カーボン混合の有無に依存しなかった。前者の緩やかな減少については、PdO の表面近傍の酸素脱離、後者の急激な減少については、PdO バルク内からの酸素脱離と推定されるが、いずれも Ag の存在やカーボンの混合には大きな依存性がなく、自発的に生ずるものと考えられる。一方、気相中に酸素がある場合には、Pd の酸化数には大きな変化はなく、むしろ、高温では僅かに酸化数が増大するようにも見える。この結果から、酸素が気相から補充されることが分かる。また、Ag K 吸収端の XAFS スペクトルの構造は、振幅以外に大きな変化がないことから、粒子の組成やサイズは変化するものの、Ag は合金粒子を形成していると推察した。

図 2 には、QMS 測定による、CO<sub>2</sub> 信号の温度変化を示す。He のみの場合の CO<sub>2</sub> 発生を Ag-Pd 触媒と Pd 触媒と比較すると、前者においては、350~500°C にかけて、カーボン燃焼によるピークが確認されるが、後者ではそれが見られない。しかしながら、いずれにおいても Pd 酸化数の減少は同程度観測される(図 1)ことから、酸素の移動が可能でも、カーボンを燃焼させるためには Ag が必要であることが分かる。このことは、600°C 以上で起こる燃焼による、CO<sub>2</sub> 信号の大きさの差からも理解できる。酸素を流通させた場合、Ag-Pd 触媒では 420°C 附近を、Pd 触媒では 650°C 附近をピークにカーボンの燃焼が確認された。また、Ag 触媒でも燃焼ピークは 600°C 付近であった。この燃焼温度の大きな差は、Ag-Pd 触媒では PdO 表面からの移動する酸素を有効にカーボン燃焼に利用できるためと考えられる。

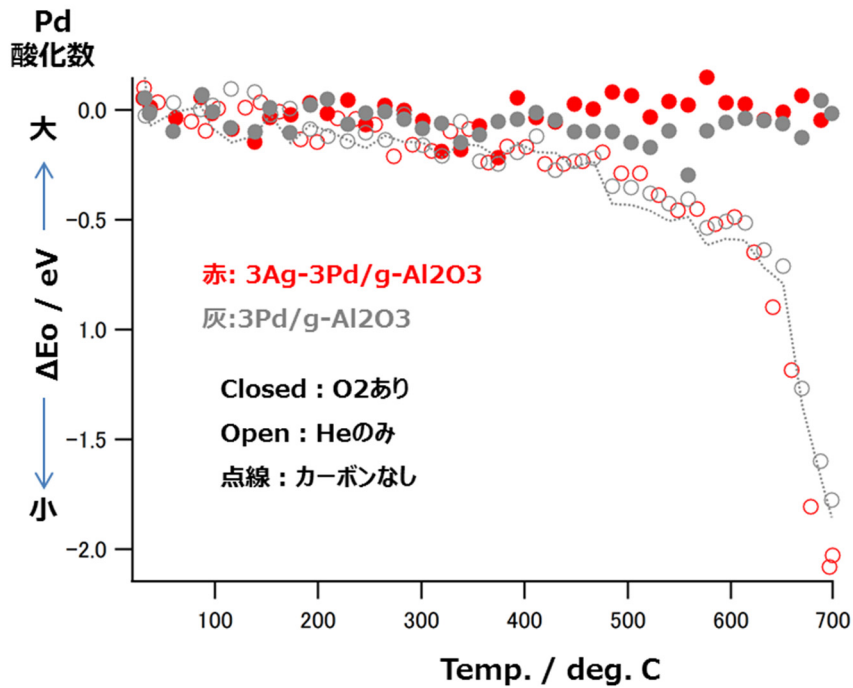


図 1. 種々の条件下での各触媒の Pd 酸化数変化

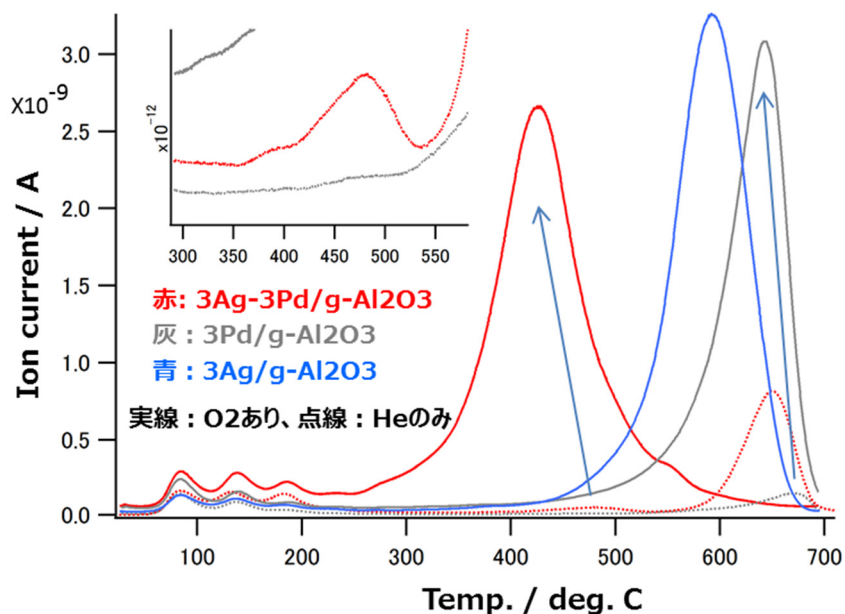


図 2. 種々の触媒および雰囲気下での CO<sub>2</sub> 信号の比較

#### 今後の課題：

これまでの実験で、Ag-Pd 触媒上での酸素雰囲気下におけるカーボン燃焼メカニズムの特徴を明らかにすることが出来た。実排ガスにおいては、NO<sub>x</sub> や水分が存在するので、今後はそのようなガス種が存在した場合の、燃焼メカニズムを追跡することで、より実用的な触媒の開発に繋げてゆく。

#### 参考文献：

[1] Johnson Matthey, Platinum 2013 interim review

(<http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/market-review-archive/platinum-2013-interim-review>).

[2] 多井豊 他、第 17 回 XAFS 討論会, 10-04 (2014).