

## Ag 系触媒のカーボン燃焼と被毒過程に関する研究 2 —Y<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上の Ag-Pd 活性種の変化—

### Study on the Sulphur Poisoning of Ag Catalysts for Carbon Combustion 2 —Analysis of Ag-Pd Species on Y<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—

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

<sup>a</sup> 三井金属鉱業(株), <sup>b</sup> (国研)産業技術総合研究所

Y<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上の Ag-Pd 活性種について種々の雰囲気下における硫黄成分による変化を明確にすることを目的として、Ag K および Pd K XAFS 測定を実施した。実際のディーゼル車の運転を模擬して、600°C における①H<sub>2</sub>S 被毒過程② Lean 過程 ③Rich 過程の Ag 及び Pd の変化を in-situ 測定で状態解析した。Ag 及び Pd ともに H<sub>2</sub>S によって被毒されるが、②Lean 過程で硫黄分が部分的に脱離し、③Rich 過程には、Ag-Pd 合金へと変化することが分かった。

キーワード： Ag, S, Y<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 被毒, AgPd, H<sub>2</sub>S, EXAFS

#### 背景と研究目的：

我々の研究グループでは、ディーゼル粒子フィルター用 Ag 系触媒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[1]。Ag 系触媒開発の課題の一つに、硫黄被毒の回避が挙げられる。今後、車両台数の大幅な増加が見込まれる中国、東南アジア地域においては、硫黄分の多い軽油を使用するケースが多い。そこで、本申請課題においては、種々の雰囲気下における Ag-Pd 触媒上での硫黄成分の変化を明確にすることを目的とし、Ag K および Pd K XAFS 測定を実施した。

#### 実験：

触媒試料として、Y<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合担体に Ag と Pd を担持し、700°C で焼成したものを用いた。本触媒を 620°C において、①100 ppmH<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 中 22.5 min, ②180 ppmH<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 中 22.5 min, ③180 ppmH<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 中 60 min の条件で被毒させた（被毒過程）。また、これに続いて、10%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中で 10min 処理した（Lean 過程）。③の条件で被毒させた試料については、さらに（20000 ppmCO+H<sub>2</sub>O）/N<sub>2</sub> 中で 30 min 処理した（Rich 過程）。これらの試料を乳鉢で粉碎した後、適量を BN と混合して φ 10 mm のペレットに成形し、Pd K および Ag K 吸収端近傍の XAFS 測定を行った。モノクロメーターには Si(311) 二結晶を用い、透過法により QXAFS 測定した。

#### 結果および考察：

図 1(a), (b) に被毒過程後試料の Pd K および Ag K 吸収端の FT EXAFS を示す。Pd 側は、当初、酸化物と合金が確認出来るが、H<sub>2</sub>S との接触の度合いが大きくなるにつれて、硫化が進み、③の条件では S のピークのみが観測される。一方、Ag 側は当初、合金の FT パターンを示している。H<sub>2</sub>S との接触に伴い、合金ピークが減少し、③の条件では S のピークのみが顕著となっている。以上のことから、Pd および Ag ともに H<sub>2</sub>S との反応により、硫化物に変化していくことが分かる。図 1(c), (d) に、Lean 過程後サンプルの FT EXAFS を示す。①, ②のいずれの条件で被毒させた試料も合金の状態に変化した。即ち Lean 過程を経ることで、硫黄分は脱離することが分かる。また、被毒の程度が大きい方が、FT ピークが大きいことから、合金粒径の増大がうかがえる。

図 2(a) (b) に③の条件で被毒させた後、Lean→Rich と雰囲気条件を変化させた場合の FT を被毒後のものととも示す。Lean 後のデータが取得できなかったが、極端に S 被毒を受けたにもかかわらず、少なくとも rich 過程後には、Ag-Pd 合金へと変化していることが分かる。

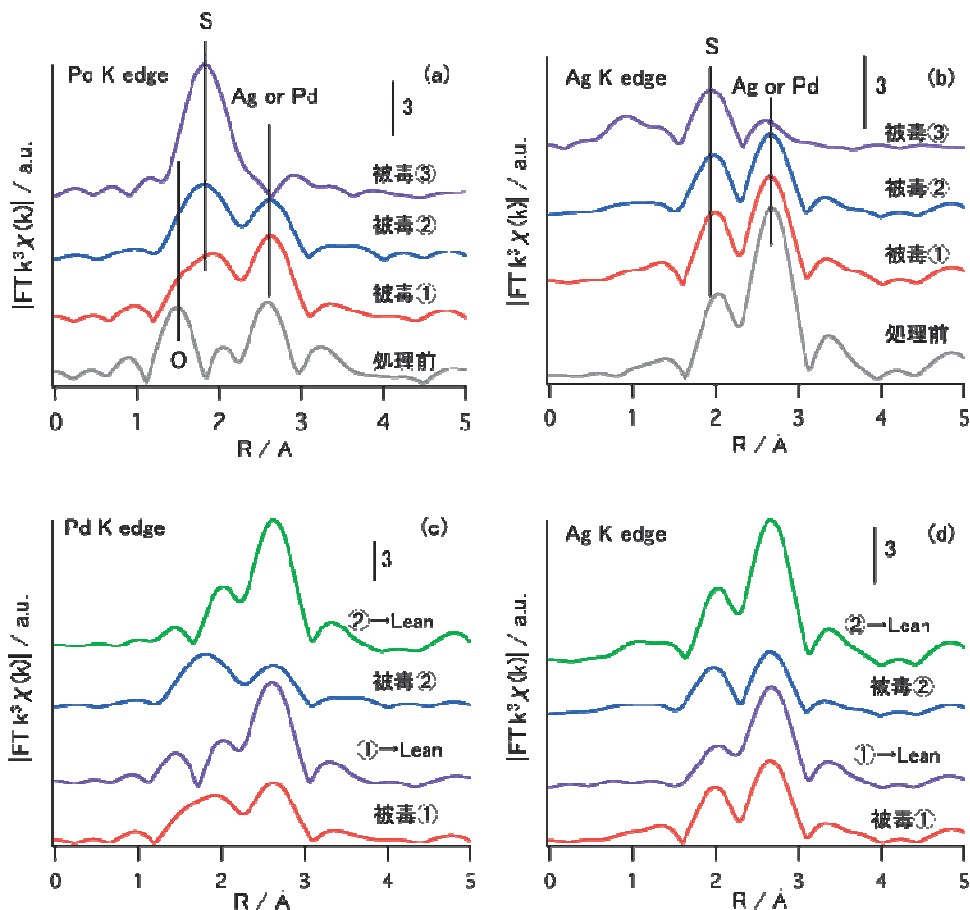


図1 H<sub>2</sub>S 被毒後[(a), (b)] および Lean 課程後[(c), (d)] における Pd, Ag K 吸収端近傍の FT EXAFS

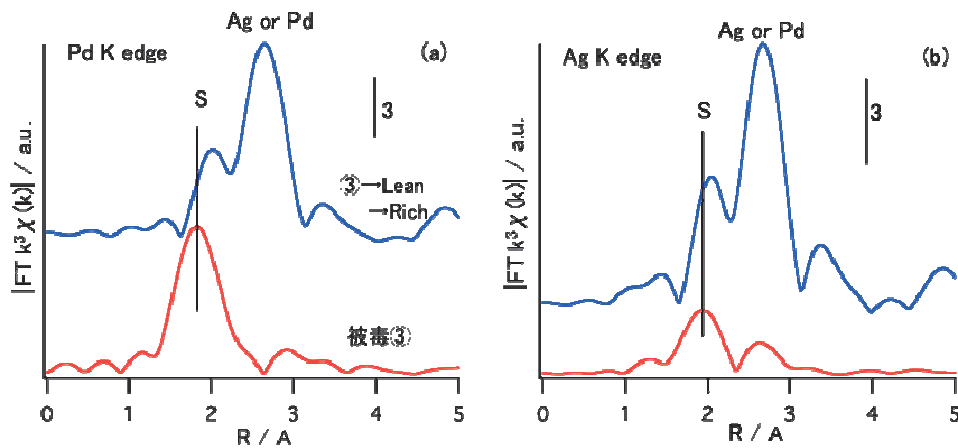


図2 H<sub>2</sub>S 被毒③→Lean→Rich 課程後[(a), (b)] における Pd, Ag K 吸収端近傍の FT EXAFS

#### 今後の課題：

今回、被毒の程度の異なる数種の触媒について、S 被毒およびその後の雰囲気変化による、Pd および Ag の回復挙動を観測することが出来た。より詳細な議論のため、担体側の S との反応性等の観察を行う必要がある。

#### 参考文献：

- [1] 高原亮策 \*1・松尾雄一 \*1・稲葉晃一 \*1・古川孝裕 \*2・山口道隆\*2 (本田 技研 \*1・三井金属 \*2), 触媒を担持した CSF による H<sub>2</sub>S 除去機能の解明, 第 116 回触媒討論会 3G18, 2015/9/18