

課題番号 : 2024A-E06
利用課題名 (日本語) : In-situ XAFS による貴金属担持セリア系複合酸化物の酸素吸蔵放出機構の研究(2)
Program Title (English) : Investigation of oxygen storage/release dynamics in a PGM loaded CeO₂-based complex oxide environment by in-situ XAFS.
利用者名(日本語) : 田中裕久¹⁾, 上垣伸弥¹⁾, 中山智仁¹⁾, 神処一樹¹⁾, 濱田翔太¹⁾, 中本和心²⁾, 三浦拓³⁾, 水野智久³⁾, 松村大樹⁴⁾, 辻卓也⁴⁾
Username (English) : H. Tanaka¹⁾, S. Uegaki¹⁾, T. Nakayama¹⁾, I. Jinjo¹⁾, S. Hamada¹⁾, M. Nakamoto²⁾, T. Miura³⁾, T. Mizuno³⁾, D. Matsumura⁴⁾, T. Tsuji⁴⁾
所属名(日本語) : 1) 関西学院大学大学院理工学研究科, 2) ダイハツ工業株式会社, 3) 株式会社キャタラー, 4) 日本原子力開発機構

キーワード : Exhaust gas catalyst, Cerium oxide, Oxygen storage/release, X-ray absorption spectroscopy

1. 概要 (Summary) 目的・用途・実施内容

自動車排気浄化システムにおける触媒劣化検出の精度向上に向けて、貴金属担持セリア系複合酸化物の酸素吸放出(OSC)機構を時間分解 in-situ DXAFS により解明定量化することを目的に実施した。先回は手法の開発と標準化として H₂/O₂ 系にて DXAFS 実験を実施してきた。今回は実車排ガス環境に近づけた実験として反応ガスを CO/O₂ 系や加湿環境とし、貴金属担持セリア系複合酸化物の各構成元素の価数変化から OSC 機構深堀を試みた。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

貴金属量・種(Pt,Pd,Rh)・担体組成(Ce,Zr,Y)の異なるセリア系複合酸化物にて、酸化還元ガス流入中の Ce 及び貴金属、Zr、Y 価数変化とその温度依存性を、時間分解 in-situ DXAFS により観測した。光学系は分散型光学系にて Si (422) 結晶を湾曲させたポリクロメータを Laue 配置し、Ce K-edge エネルギーを持つ X 線を約 250eV 幅で検出した。試料は Operando Cell に圧入、X 線、ガス共に試料厚み方向を貫通する配置とした。反応ガスは 100sccm にて 2% H₂ 又は 2%CO と、5%酸素(N₂,He バランス)

を 100 秒ごとに交互に切り替え流通した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

酸化還元ガス流入時の Ce⁴⁺⇌Ce³⁺価数変化挙動において、H₂/O₂ 系に対して CO/O₂ 系では Ce の還元速度が低下した。還元ガス種によらず、耐久劣化を進行させた貴金属担持触媒は、耐久未実施の初期品よりも Ce 価数変化速度が向上する傾向が確認され、貴金属と担体間の競争還元反応の進行が示唆された。また、加湿環境下では貴金属と Ce 共に還元反応が進行しなかった。水性ガスシフト反応により CO が消費後、生成 H₂ は貴金属や Ce と未反応で漏出したと思われた。

担体組成中の Zr や Y 添加量を増量すると Ce の還元速度は高速化する傾向であった。Zr 及び Y の吸収端を観察したところ、Y のみ僅かに還元方向に価数変化が生じており、Y 近傍酸素の酸素伝導寄与が示唆された。

4. その他・特記事項 (Others)

謝辞 : 日本原子力開発機構 松村大樹博士・辻卓也博士のご支援に感謝申し上げます。