

オペランド XAFS による

P26

NiCu 触媒の酸化還元機構解析

Redox mechanism of Ni-Cu catalysts analyzed by *operando* XAFS

朝倉博行 asakura@moleng.kyoto-u.ac.jp

京都大学

1. 緒言

自動車排ガス浄化触媒には希少な Rh, Pd, Pt などの貴金属あるいは Ce などの希土類元素が用いられているため、省貴金属あるいは卑金属元素を用いた触媒の開発が活発になっている。Ni や Cu などの卑金属元素は金属状態において高い活性を示すことが知られているものの、高温かつ空燃比が激しく変動する排ガスの条件下では、容易に酸化され、活性が失われてしまう。一方、Ni-Cu 合金触媒は酸化雰囲気下で他の卑金属触媒と同様に次第に活性を失うものの、再び還元雰囲気下に曝されると、Ni および Cu 酸化物の還元、再合金化が進行し、酸化雰囲気下でも触媒活性が再び維持される^[1]ことを見いだした。この酸化還元挙動を明らかにし、さらなる触媒設計につなげるため、Ni-Cu 触媒の三元触媒反応中の Ni および Cu 種の動的挙動を *Operando* XAFS 計測により検討した。

2. 実験

含浸法により調製した 10 wt% Ni₅₀Cu₅₀/Al₂O₃ に対して 5% H₂/He 気流下 900 °C で 1 時間還元前処理を施した。SPring-8 BL01B1 にて、XAS 用加熱セルに充填し、更に 5% H₂/He 気流下 500 °C で 1 時間、前処理を行った。その後、500 °C まで降温した後、モデル排ガス (NO: 1000 ppm, CO: 1000 ppm, C₃H₆: 250 ppm, O₂: 675(rich)-1462.5(lean) ppm, He balance) を 100 mL min⁻¹ で流通させた。出口ガスをマイクロ GC, 四重極型質量分析計(Q-Mass), NO_x メータにて分析し、Ni-Cu 触媒の三元触媒反応中の酸化還元挙動を検討した。

3. 結果

Operando XAFS 測定結果を末尾の図に示す。反応開始直後、リーン条件のモデル排ガスを導入すると、1 時間以上にわたって高い NO 還元活性を示した後、N₂ への転化率が 40%程度に低下した。一方、Ni および Cu は反応開始直後から、いずれも反応時間に対して直線的に酸化が進行した。反応開始 45 分後に Ni がほぼ NiO に酸化されると、Cu 種は更に指数関数的なプロファイルを示して酸化が進行した。反応開始 2 時間半後にリッチ条件に切り替えると、N₂ への転化率はすぐに 100%に回復すると共に、NiO および酸化された Cu 種の還元が進行した。Cu への還元は酸化 Cu 種の量に依存していると考えられるのに対して、NiO から Ni への還元は徐々に加速した。反応開始 5 時間後に再度リーン条

件に切り替えると、反応開始直後と同様のプロファイルで NO 転化率 100%を維持しながら、Ni および Cu 種の酸化が進行した。1 回目および 2 回目のリーン条件下の変化について、Ni(O)-Cu 界面を有する間は金属 Cu 種が Ni の酸化に伴って副次的に酸化される、Ni 種が完全に NiO まで酸化された後に残る金属 Cu 種は Cu 種の濃度に依存して酸化されていることを示している。一方、リッチ条件に切り替わった際の変化は、ガス流れ方向に対して、触媒層上流側から Ni および Cu が逐次的に還元されたことを示している。また、理論計算により、Ni-O-Cu 結合を有する酸素種の脱離が起こりやすいことが示唆されている。よって、Ni-Cu 二元系においては、リッチ条件で還元された Cu 種が Ni-O-Cu 結合を有する界面を形成することで、Ni に結合した酸素種の脱離が促進され、Ni-Cu 合金へと再合金化されたと考えている。

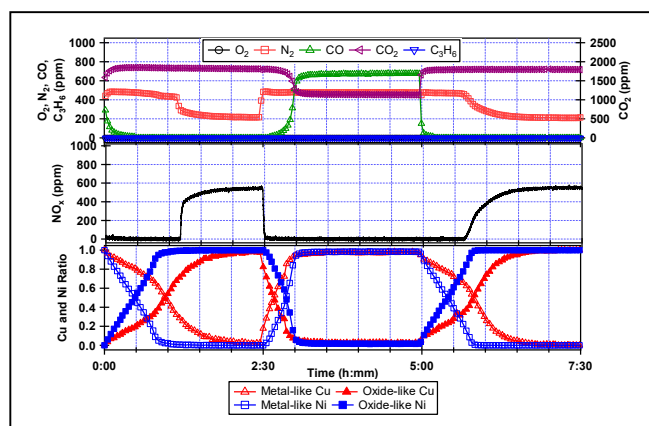


図 10 wt% Ni₅₀Cu₅₀/Al₂O₃ による三元触媒反応条件下の出口ガスの定量分析結果および XAS 測定結果から見積もられた Ni および Cu 種の酸化還元状態の時間変化(但し、反応開始 2 時間半ごとリーンの条件、リッチ条件、再びリーン条件を繰り返した。)

[共著者(所属)]

細川三郎(京都大学)・寺村謙太郎(京都大学)・田中庸裕(京都大学)

[関連プロジェクト]

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>触媒・電池研究拠点

[参考文献]

[1] H. Asakura *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 18816-18822.