

## ● *in-situ* FT-IR 測定による触媒性能の評価

TN185

Catalyst characterization using *in-situ* FT-IR spectroscopy

### [概要]

触媒表面のキャラクタリゼーションのひとつに触媒作動環境を模擬した条件下での測定、すなわち *in-situ* 分析があります。なかでも FT-IR 法による *in-situ* 分析は最も一般的に利用される手法であり、触媒表面におけるプローブ分子の吸着脱離といった挙動観察により触媒表面の物理化学的性質、触媒活性、選択性、及び触媒表面で起こる触媒反応素過程について知ることができます。

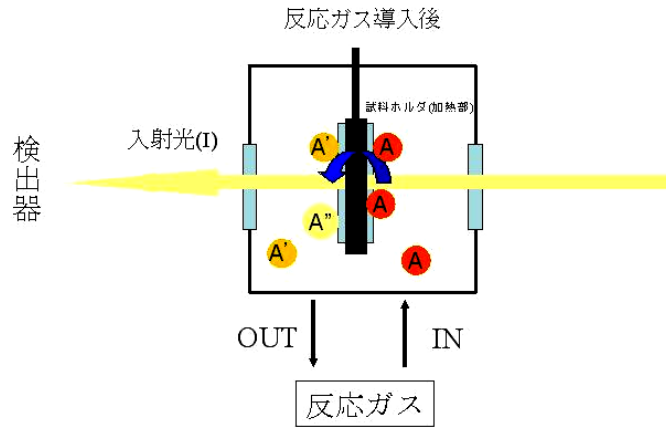


図-1 *in-situ* FT-IRイメージ

### [事例①] Ru 担持触媒上への CO 吸着

固体表面の酸化状態や吸着サイトの性能を知るために CO をプローブとして吸着させる手法がよく利用されます。

図-2 は Ru 担持触媒上に CO を吸着飽和させた後、He にて排気を行ったものです。2123 $\text{cm}^{-1}$  と 2051 $\text{cm}^{-1}$  に見られる吸収は  $\text{Ru}^{0\sim\delta+}$  上に複数配位した CO に、1991 $\text{cm}^{-1}$  は  $\text{Ru}^0$  上の直鎖型 CO に、1657 $\text{cm}^{-1}$  は多座配位 CO に対応すると言われます。He 排気過程の脱離挙動より、直鎖型 CO が比較的安定に存在していることがわかります。

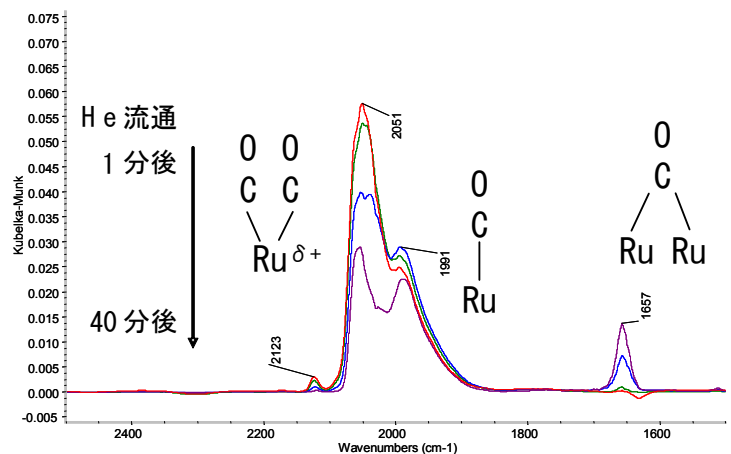


図-2 Ru担持触媒上に吸着したCO

### [事例②] NO 気流中の熱走査 FT-IR

自動車排ガス触媒は有害物質を分解する活性金属、有害物質を吸着する吸着剤、反応を効率的に進める高表面積担体から成っており、排ガス処理性能評価には各材料の性能評価が必要です。

図-3 は室温付近から 500 $^{\circ}\text{C}$  まで熱走査した時の、Pt 担持アルミナと  $\text{NO}_x$  との反応性を観察したものです。60 $^{\circ}\text{C}$  から 100 $^{\circ}\text{C}$  にかけては  $\text{NO}_2$  が優先的に吸着しており、100 $^{\circ}\text{C}$  以上では直鎖型(m-)、二座型(b-)、架橋型(B-)の硝酸塩の吸着が観察されます。 $\text{NO}_x$  の吸着は 240 $^{\circ}\text{C}$  付近で最大になり、以降は  $\text{NO}$  流通下であっても吸着量が減少していき、400 $^{\circ}\text{C}$  以上でほぼ完全に吸着が起こらなくなります。

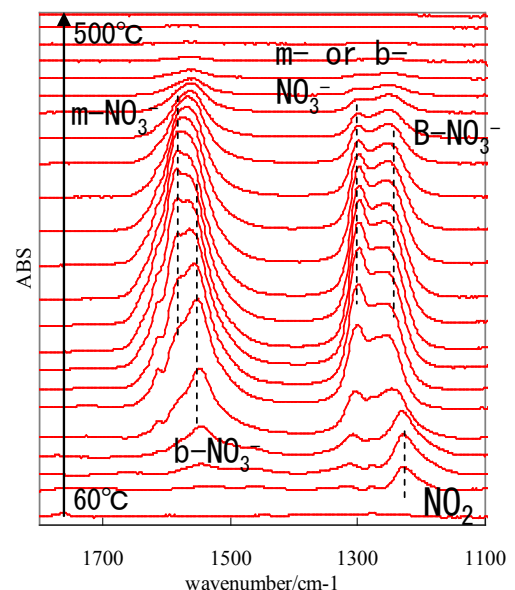


図-3 NO気流中の熱走査FT-IR

### [事例③] 二酸化炭素とメタノールのからのジメチルカーボネート(DMC)直接合成反応

近年、CO<sub>2</sub> 固定化技術としてアルコールとの合成による有機カーボネート類の合成反応が注目されています。

図-4 は CeO<sub>2</sub> 上での CO<sub>2</sub> とメタノールの合成反応を観察したものです。

CeO<sub>2</sub> 上には直鎖型や架橋型の水酸基、ネストと呼ばれる水酸基の集合体が存在します(左図)。メタノールを吸着させると直鎖型と架橋型の水酸基上に選択的に吸着が起こります。メタノール吸着に続いて CO<sub>2</sub> を流通させると、直鎖型メトキシ(直鎖型 OH 上に吸着したメタノール)が消費され、DMC の中間体のモノメチルカーボネートが生成していく様子が観察できます。

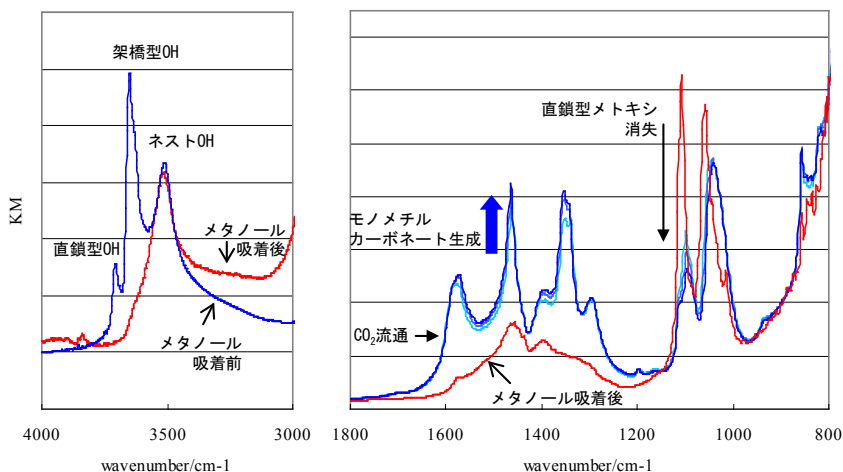


図-4 DMC 合成反応 (左図：水酸基、右図：メチルカーボネート)

### [事例④] NH<sub>3</sub>による選択触媒還元(NH<sub>3</sub>-SCR)

自動車排ガス処理技術のひとつに還元剤を用いて触媒上で効率的に NO<sub>x</sub> を還元する選択触媒還元(SCR)があります。様々な還元剤の中で NH<sub>3</sub> を用いた SCR は数多く研究されています。

図-5 はゼオライト上での NH<sub>3</sub> を用いた NO<sub>x</sub> の SCR 反応を in-situ FT-IR にて観察した結果です。高温で排気したゼオライト上に NH<sub>3</sub> を吸着させると 1440cm<sup>-1</sup> 付近に酸性水酸基上に吸着したアンモニウムイオンの吸収が観察され(右図)、3500~3700cm<sup>-1</sup>に見られる吸着サイトの水酸基は消失します(左図)。

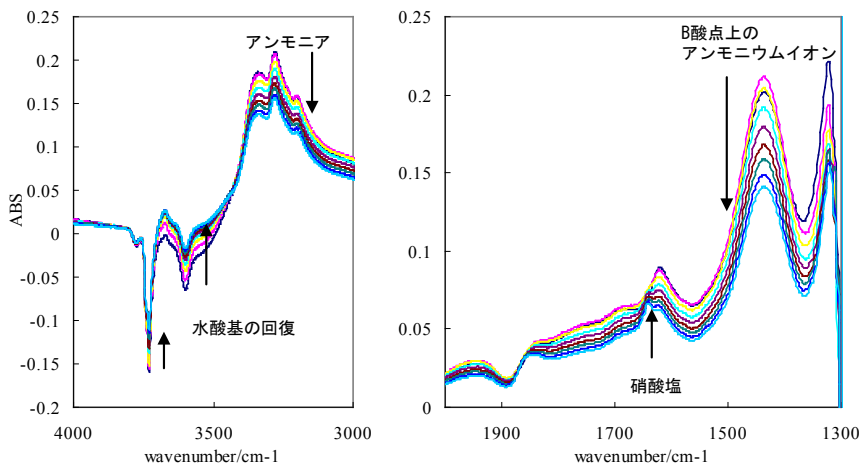


図-5 ゼオライト上での NO<sub>x</sub> の NH<sub>3</sub>-SCR

NH<sub>3</sub> 吸着に続いてゼオライト上に NO と O<sub>2</sub> の混合気を流通させると SCR が進行し、NH<sub>3</sub> に由来する吸収が減少していき、NH<sub>3</sub> の吸着サイトである水酸基の吸収が回復していく様子が観察できます。

### [キーワード]

有機合成、燃料電池、Liイオン電池、電極触媒、三元触媒、貴金属触媒、CO被毒