



スピネル構造中の Mg サイトの局所構造解析

織田晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード : PGM フリー三元触媒, スピネル構造

1. 背景と研究目的

高価で希少な白金族元素 (PGM) を使用しない自動車三元触媒の開発が求められている。これまでに卑金属を活性点として用いた触媒設計が注目されてきたが、それらは反応系中の炭化水素由来の含酸素炭化水素により被毒され、NO 還元活性が低下してしまうといった問題があった。そのような背景に反して、我々は炭化水素 (C_3H_6) を優先酸化除去する $ZnCr_2O_4$ 前段触媒と、NO を CO で還元する Cu/CeO_2 後段触媒からなるタンデム型触媒を用い、PGM フリーで Rh 触媒に匹敵する NO 還元活性を示す触媒系の開発に成功した。前段の C_3H_6 優先酸化触媒に毒性の高い Cr を使用する必要があったが、ごく最近、Mg と Mn から成る毒性の低い複合酸化物 (以後、 $MgMn_2$ と称する) が前段触媒として有効であることを突き止めた。XRD 回折パターンから $MgMn_2$ はスピネル構造をもつことが示唆されている。しかし、粒子径が小さいためにその XRD 回折パターンは不明瞭であり、スピネル構造を明白に示すことができていない。本研究では、PGM フリー三元触媒としての $MgMn$ 複合酸化物の構造知見を得ることを目的として Mg K-edge XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

Mg と Mn, O を構成元素とする複合酸化物は逆共沈法により得た。これを測定用基板に固定したカーボンテープ上の In 箔に塗布した。チャンバー内で真空脱気し、Mg K-edge XAFS 測定を行った。比較として、MgO についても同様の実験を行った。

3. 結果および考察

$MgMn_2$ と MgO の FT-EXAFS を Fig. 1 に示す。明らかに MgO とは異なる FT-EXAFS を $MgMn_2$ は示した。第一配位圏の Mg-O 後方散乱強度は MgO と比べて低い。このことから $MgMn_2$ にはバルク MgO がほとんど含まれていないことが示され、更に、スピネル構造の 4 配位サイトに Mg が占有されていることが示唆された。第二配位圏には Mg-O-Mg とは異なる位置に明瞭なピークが観測されていることがわかる。これはスピネル構造としての Mg-O-Mg あるいは Mg-O-Mn 後方散乱として帰属できる。今後は参照試料としての Mg 含有スピネル構造の Mg K-edge XANES と FT-EXAFS と照らし合わせながら詳細な構造解析を行う。

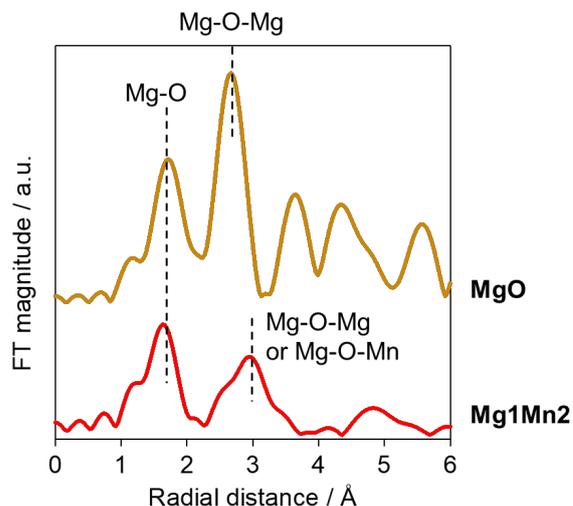


Fig. 1. $MgMn_2$ と MgO の FT-EXAFS スペクトル。