



in situ XAFS による Fe-Al₂O₃ の昇温酸化挙動の評価

SUN LEHAN, 朝倉 博行
近畿大学

キーワード : 酸素貯蔵材料, in situ XAFS

1. 背景と研究目的

自動車排ガスには炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物などの有害物質が含まれ、大気汚染の主要因となっている。三元触媒はこれらを浄化するが、酸化・還元反応がともに効率よく進む空燃比の範囲は極めて狭い。そこで助触媒として酸素貯蔵材料（OSM）が用いられ、排ガス中の酸素濃度調整を担っている。当研究室では、CZ などの希少金属を使わずに、欠陥スピネル構造をもつ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Fe をドープした Fe-Al₂O₃ が、Fe の 2 値と 3 値の価数変化によって酸素を吸放出し OSM として機能することを見いだした^[1]。しかし低温での酸素吸収量が小さいという問題点がある。本研究では in situ XAFS を用いて Fe-Al₂O₃ の温度変化に伴う酸素吸収速度の評価を行った。

2. 実験内容

完全に還元された試料(10wt%Fe-Al₂O₃_red)の酸化の温度依存性を調べるために、O₂-TPO 測定の反応条件を模した条件で in situ XAFS 測定を行った。5% H₂/N₂ 200 mL min⁻¹ 流通下で室温から 773 K まで 20 分間で昇温し、20 分保持して還元前処理を行った。その後、N₂ 流通下で室温まで冷却した。そして 5% O₂/N₂ 200 mL min⁻¹ 流通下、873 K まで 10 K min⁻¹ で昇温した。還元前処理の開始時点で入射 X 線のエネルギーは 6900 eV から 8245.43 eV で Fe K-edge XAFS を約 2 分かけて測定を開始し、昇温が完了するまで XAFS 測定を繰り返した。

3. 結果および考察

図 1 に含浸法で合成した Fe-Al₂O₃ の in situ XAFS 測定の結果を示す。O₂導入後の昇温に伴い、吸収端エネルギーは高エネルギー側へ徐々にシフトした。これは Fe²⁺ から Fe³⁺ への酸化が進行していることを示している。特に 323-473 K の低温域においてもスペクトル形状の変化がわずかに確認され、Fe の酸化反応が低温から開始していることが明らかとなった。一方で、573 K 以上で変化がより顕著となることから、低温域では酸化反応速度が緩やかであると考えられる。Fe-Al₂O₃ は低温でも酸素吸収が可能であるが、反応速度が小さいことが低温域における酸素吸収量の制限要因であると示唆された。

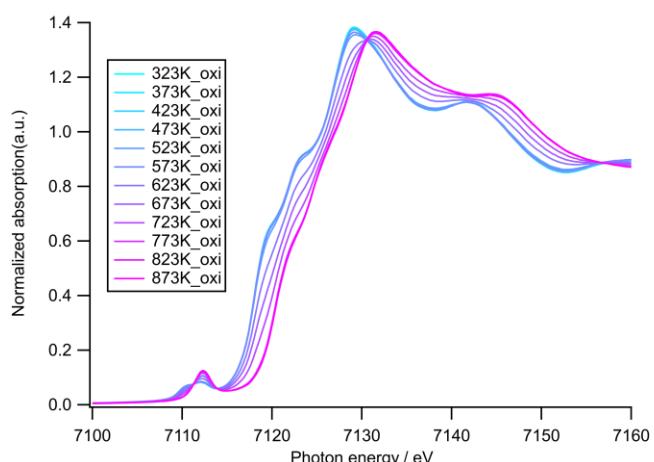


図 1. 10wt%Fe-Al₂O₃_red の 50 K おきに示した in situ XAFS 測定結果

4. 参考文献

- K. Fujita, H. Asakura, S. Hosokawa, K. Teramura, M. Kobayashi, K. Fujita, T. Tanaka, ACS Appl. Mater.