

要 旨

自動車用排ガス浄化触媒の活性低下要因の一つである硫黄被毒に関して、貴金属表面の硫黄の吸着状態および酸素との反応による脱離をXPSにより調べた。貴金属の耐硫黄被毒性は貴金属の種類により異なり、Pt、Pdへの硫黄の影響はRhに比べて非常に大きい。貴金属の表面に吸着した硫黄成分の挙動を調べた結果、真空中では800°Cまでいずれの貴金属表面でも硫黄は減少せず、一方 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Paの低酸素分圧中ではRh上の硫黄が最も低酸素分圧、低温で減少することが明らかとなった。この序列はSO₂による活性低下の序列に一

致しており、貴金属の硫黄被毒は硫黄原子の表面被覆で説明できた。さらに、硫黄被覆からの回復反応である酸素と硫黄の反応を昇温XPS法により調べた。Pd表面での硫黄と酸素の反応の活性化エネルギーは 57 ± 16 kJ/molで、これはRh表面での値 32 ± 6 kJ/molの約2倍であった。Rhの高い耐硫黄被毒性は、低い反応の活性化エネルギーと酸素への高い親和性によってもたらされる硫黄被覆の回復性の高さに起因していると推察した。

キーワード

触媒, 硫黄, 被毒, 白金, パラジウム, ロジウム, X線光電子分光, 吸着, 脱離

Abstract

It is well known that the sulfur included in automobile exhaust deactivates the exhaust catalysts, and that the sulfur affects the Pt and Pd catalysts more than the Rh catalyst. The adsorptive state of the sulfur atom on polycrystalline noble metals has been studied with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The sulfur atom adsorbed on the Pt, Pd and Rh staid on the surface in a vacuum up to 800°C. Under low pressure O₂ conditions ($10^{-3} \sim 10^{-1}$ Pa), the sulfur on the Rh disappeared from the surface at a lower O₂ pressure and temperature than the sulfur on the Pt and Pd.

The reaction of sulfur and oxygen on the Pd and Rh in 10^{-6} Pa O₂ has been studied by temperature programmed XPS(TPXPS). On the Pd, the adsorbed sulfur decreased at temperatures between 200°C and 250°C for only a low initial sulfur coverage of less than 0.5 ML. On the Rh, the adsorbed sulfur disappeared from the surface at about 300°C irrespective of sulfur coverage. The activation energy for the SO₂ recombination on the Pd and Rh derived from the Arrhenius plots were 57 ± 16 , 32 ± 6 kJ/mol, respectively.

Keywords

Catalyst, Sulfur, Deactivation, Pt, Pd, Rh, XPS, Adsorption, Desorption

1. はじめに

自動車用排ガス浄化触媒の活性低下要因の一つに排ガス中に含まれる物質による被毒があり、その対象は活性種である貴金属とその担体、添加材や基材の二つに大別される。貴金属の被毒は被毒物質が貴金属表面に吸着することによって、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) または窒化酸素 (NO_x) 等の浄化すべきガスの吸着を妨げたり、貴金属の電子的性質を変化させて触媒活性を低下させたりすることで、貴金属への二酸化硫黄 (SO₂) の吸着も被毒要因のひとつである。担体、添加材や基材への被毒とは排ガス中の物質と反応することによって、担体の耐熱性を低下させたり、添加材の機能を抑制したりすることで、潤滑油に由来するCa成分が触媒基材のコーゼライトと反応して耐熱性を低下させる被毒や、SO₂が酸化されてSO₃となり担体や添加材を硫酸塩化する硫黄被毒などがある。

排ガス中のSO₂は燃料のガソリンに含まれる硫黄から生じる。日本におけるガソリン中の硫黄量は近年30ppm程度まで下がってきたが、欧米では数百ppmレベルの硫黄を含んだガソリンもいまだに使用されている。しかし、上記のような触媒への影響や硫酸塩排出による酸性雨への配慮から、今後、さらなる硫黄の削減が義務付けられている。担体や添加材の硫黄被毒の大部分は化学反応によるものであるため、燃料中の硫黄含有量の削減によってその影響は少なくなる。しかし、貴金属の硫黄被毒現象の主な原因は貴金属表面の硫黄被覆であるために極微量の硫黄の存在が触媒活性に影響する可能性がある。

貴金属の硫黄被毒に関して、貴金属の種類によって活性の低下度合いや回復性に違いのあることが報告されている¹⁻⁴⁾。Fig. 1にストイキガス中でのPt, Pd, Rhモデル触媒のNO_x浄化活性がSO₂によって低下する例

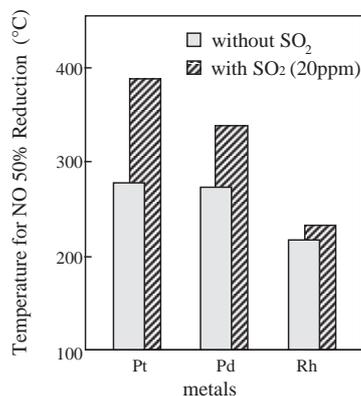


Fig. 1 Loss of NO_x reduction activity for the noble metal catalysts by 20ppm of SO₂ addition.

を示す。この結果では20ppmのSO₂添加により、NO_xの50%浄化温度がPt, Pd, Rhでそれぞれ約110°C, 70°C, 20°C上昇している。浄化温度の上昇は触媒活性の低下を意味しているので、Pt, Pdの活性低下度合いが著しいことがわかる。他の報告¹⁻⁴⁾でも、測定条件によってPtとPdの序列が変わることはあるものの、PtとPdの硫黄被毒の影響はRhに比べて非常に大きくなっている。

硫黄が貴金属の活性を低下させる要因として、1) 触媒反応の場である貴金属表面に硫黄が強固に吸着して他のガス成分の吸着を阻害する、2) 吸着硫黄が貴金属の電子状態を変化させて活性を低下させる、が考えられる。前者であれば貴金属表面の硫黄吸着量 (被覆率) が活性低下に相関し、後者ならばより微量の硫黄吸着でも活性に大きく影響する可能性がある。硫黄原子の吸着が貴金属に及ぼす影響についての表面分析手法による研究は数多く報告されており、そのほとんどは後者の観点で解析されたものである。例えば、RodriguezらはRhに吸着した硫黄原子がRhのd軌道電子を減らすことが活性低下に関連していると報告している⁵⁾。現実には両方の要因が作用していると考えられるが、本研究では貴金属表面での硫黄成分の吸着量変化に注目して貴金属種による活性低下との関連を調べた。このような硫黄成分の貴金属種表面における吸着量および吸着状態、さらには酸素との反応性を測定するためにX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) を利用した。

2. XPSを用いた表面吸着状態の解析

XPS測定の実験は10⁻⁸Pa程度の基礎真空度を有する測定装置や試料処理室中で行わなければならない。

2.1 in-situ測定の必要性

金属の最表面や表面の吸着元素の測定に際しては表面汚染が最大の問題となるために、金属表面を不必要なガスにさらさないようにする必要がある。清浄な金属表面は高活性な状態にあるため、酸素との反応や、炭化水素を主成分とする汚染を容易に生じる。酸化反応はある程度の高真空であれば防ぐことができるが、炭化水素の付着を防ぐためには10⁻⁷Pa以上の超高真空が必要となる。このため、金属表面のガス吸着測定の実験は10⁻⁸Pa程度の基礎真空度を有する測定装置や試料処理室中で行わなければならない。

2.2 実験方法

本研究でも超高真空を維持することが可能な2種のXPS装置を用いた。3章での実験に用いた装置はPHI製のXPS-5500MCの測定室にゲートバルブを介して赤外線加熱炉を直結したもので、加熱炉では任意のガス雰囲気中で900°Cまでの試料処理ができ、その後超高真空に保ったまま試料を測定室に搬送できる。XPS測定の励起源には単色化されたAlK α (1486.6eV)を用い、光電子の取り出し角度は45°、測定室の基礎真空度は 2×10^{-8} Paであった。4章での昇温XPS測定に用いた装置はVG製ESCALAB Mk IIに赤外線加熱装置を取り付けたものである (Fig. 2)。この装置は試料加熱中も測定室を超高真空に保ったままXPS測定ができるよう、赤外線加熱源を真空チェンバー外部に設置して石英ロッドと石英の直角プリズムを通して試料のみを裏面から加熱するようになっており、試料温度が400°Cでも 5×10^{-8} Pa以上の真空度を維持できる。励起源にはMgK α (1253.6eV)を用い、光電子の取り出し角度は35°、測定室の基礎真空度は 3×10^{-9} Pa以下であった。

試料にはPt, PdおよびRhの多結晶板 (厚さ0.3 ~ 0.5mm)を用い、表面の清浄化はArイオンスパッタによるクリーニングを行った。

2.3 XPSを用いた表面吸着ガス量の求め方

固体表面へのガス吸着量を表す単位はモノレイヤー (ML) で表され、特に1ML以下の吸着量は一般的に被覆率で表す。正確な被覆率は単結晶表面のように規則的な原子配列上の吸着種をLEED等の回折パターンを用いて求めなくてはならない。しかし、今回用いた貴金属の基板はいずれも多結晶で正確な被覆率を決定できないため、XPSの定量値から以下のようにして被覆率を求めた。被覆率を θ とすると、基板および吸着種

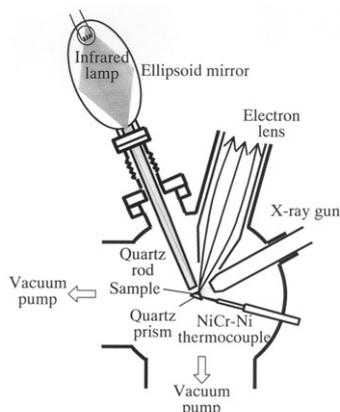


Fig. 2 Schematic image of the system for Temperature Programmed XPS.

のXPSピーク強度はそれぞれ

$$I_s = k_s (1 - \theta (1 - \exp(-d/\lambda_s^A \sin\phi))) \quad (1)$$

$$I_A = k_A \theta (1 - \exp(-d/\lambda_A \sin\phi)) \quad (2)$$

で表される。ここで添字の S, A はそれぞれ基板、吸着種を表し、 k は相対感度係数、 d は吸着原子の直径、 λ_s^A は基板元素から放出された光電子の吸着種中での平均自由行程、 λ_A は吸着元素から放出された光電子の吸着層内部の平均自由行程、 ϕ は光電子の取り出し角度を表す (Fig. 3)。式(1)、(2)から、下地と吸着種のXPS強度比 I_A/I_s を測定すれば吸着種の被覆率は

$$\theta = \frac{k_s I_A / I_s}{k_A (1 - \exp(-d/\lambda_A \sin\phi)) + k_s I_A / I_s (1 - \exp(-d/\lambda_s^A \sin\phi))} \quad (3)$$

で求められる。 k の値は使用した装置に付属した感度係数を、 λ の値はTanumaらの計算式⁶⁾による値を用いた。

3. 貴金属上の硫黄の状態観察

この章では貴金属表面に吸着した硫黄の真空中および酸素中での吸着状態変化について調べた結果を示す。

3.1 SO₂の吸着状態

排ガスに含まれる硫黄のほとんどはSO₂として排出されるので、SO₂が貴金属上でどのような状態で存在しているかを調べた。清浄化したPt, Pd, Rhを 1×10^{-5} PaのSO₂ガスに室温で130秒 (約10L; Lは暴露量を表す単位で 1.33×10^{-4} Pa·sec) 暴露した時の各貴金属表面に吸着した硫黄 (S 2p) のXPSスペクトルをFig. 4に示す。いずれの貴金属上でも硫黄の状態には約162.5eVと約166eVの2状態が認められた (S 2pピークはS 2p_{3/2}とS 2p_{1/2}の2本のピークから成っているので、それぞれの状態はダブルピークとなる)。高結合エネルギー側 (約166eV) のピークは貴金属表面に分子状で吸着したSO₂、低結合エネルギー側 (約162.5eV) のピークは貴金属表面でSO₂が解離して原子状で吸着した硫黄と考えられる⁷⁾。原子状硫黄の割合は、Pt>Rh>Pdの順であった。

3.2 吸着硫黄の真空中での状態変化

室温で貴金属表面にSO₂を10L吸着させた後、真空

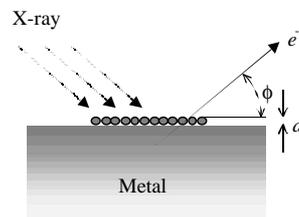


Fig. 3 Schematic image for estimation of coverage.

中で各5分の加熱処理した後の硫黄のスペクトルを Fig. 5に示す。いずれの貴金属上でも加熱により分子状のSO₂が減少し、その分、原子状の硫黄が増加していることから、熱によりSO₂は分解するが硫黄はそのまま貴金属表面に原子状で残留することがわかる。Pt

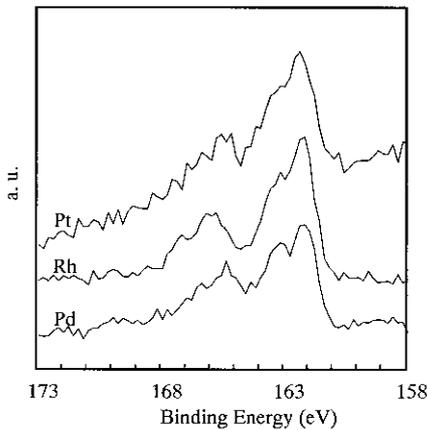


Fig. 4 S 2p spectra of sulfur on polycrystalline noble metals after evacuation with 10L of SO₂ at R.T.

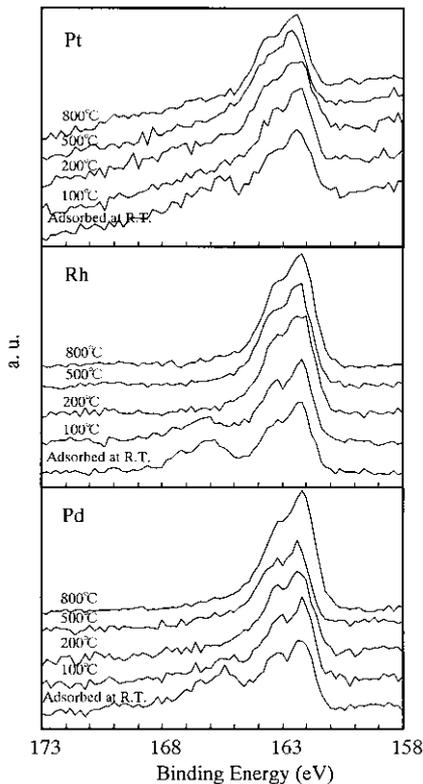


Fig. 5 Effect of Temperature for S 2p spectra on polycrystalline noble metals in vacuum after evacuation with 10L of SO₂.

上では100°Cで、Rh, Pd上でも200°Cではすべての硫黄は原子状吸着に変化していた。その後、800°Cまで加熱しても硫黄の状態および吸着量に変化は認められなかったことより、貴金属表面の硫黄は比較的高温まで安定して存在することがわかった。

3.3 吸着硫黄の酸素中での状態変化

室温で貴金属表面にSO₂を10L吸着させた後、10⁻³Paおよび10⁻¹Paの酸素中で各5分の加熱処理をした後の硫黄のスペクトルを Fig. 6, 7に示す。3.2で示したように真空中の加熱では貴金属種による大きな違いはなかったが、酸素中の加熱では貴金属種によって違いが見られた。10⁻³Paの酸素中でのPt上の硫黄は真空中と同様に500°Cまでの加熱で状態変化や減少は認められなかった。Pd上では200~300°Cで一部の硫黄がSO₃(約169eVのピーク)に酸化され、400°C以上でいずれの状態の硫黄も減少した。一方、Rh上の硫黄量は200°Cで大きく減少し、300°C以上ではほとんどなくなっていた。10⁻¹Paの酸素中では200°C以上で、いずれの貴金属上でも原子状の硫黄はほとんどなくなった。Pdに加えてRh上でもわずかにSO₃の吸着が認められた。

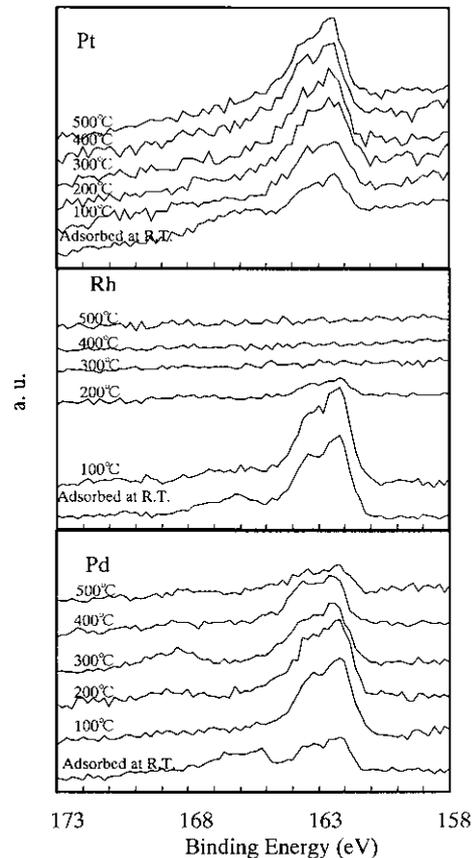


Fig. 6 Effect of temperature for S 2p spectra on polycrystalline noble metals in 10⁻³ Pa O₂ after evacuation with 10L of SO₂.

3.4 硫黄の挙動と触媒活性

前節の結果から貴金属上に吸着したSO₂は、酸素の存在しない触媒の実用的な温度領域では分子は解離し、原子状の硫黄となって吸着していると考えられる。一方、酸素存在下では酸素と反応して貴金属表面から脱離し、その序列はRh上の硫黄が最も低酸素濃度および低温で脱離しPd, Ptの順でこれに続いた。この序列はFig. 1に示したSO₂による活性低下度合いと良い相関を示しており、貴金属の活性低下が硫黄による表面被覆で説明できることを示している。

4. 貴金属上の硫黄の酸素との反応

前章では酸素雰囲気中での加熱後の硫黄の吸着量に注目して、貴金属種による定性的な違いを調べた。そして、酸素の存在によりRh上に吸着した原子状の硫黄はPt, Pd上のそれに比べて容易に脱離することを明らかにした。しかし、いずれの測定もガス吸着または加熱処理後の静的な状態を見ているだけであるため、硫黄と酸素の反応メカニズムや定量的な反応性の解析はできない。本章では昇温XPS法を用いて硫黄と酸素

の反応・脱離メカニズムや定量的な反応の解析を行った結果を紹介する。

4.1 昇温XPS法

吸着ガスの反応解析手法として比較的よく利用される手法に昇温脱離法 (TPD; Temperature Programmed Desorption) や昇温反応法 (TPR; Temperature Programmed Reaction) がある。いずれも低温で試料表面にガスを吸着させた後、一定速度で試料を昇温しながら脱離してきたガスを測定することで、ガスの吸着エネルギーや活性化エネルギーを求める方法である。昇温XPS法もこれらの手法と同様に、試料を一定速度で加熱しながら表面に吸着しているガスを測定していく方法で、Baraldiらが最初にその実施例を報告している⁸⁾。

TPDやTPRに対する昇温XPS法の利点は、TPDやTPRでは脱離ガスを測定するために反応解析に必要な反応種の吸着量または被覆率の値を何らかの仮定や他の分析を用いねば得られないのに対して、昇温XPS法では吸着ガスを直接測定しているためこれらの知見を容易に得られることにある。また、気相中に脱離ガスと同じ成分が存在している場合でも測定が可能である。一方、不利な点としては脱離ガスの成分がわからないこと、低感度のため測定時間が比較的に長いこと等がある。

今回の昇温XPSの実験手順は、貴金属板をArイオンスバツタにより清浄化し、炭素、酸素等の汚染のないことを確認した後、所定量のSO₂を吸着させ、水素による還元処理で硫黄原子のみを残留させた。そして、酸素ガスを導入しながら試料を昇温し、貴金属表面に吸着した硫黄および酸素の吸着量を一定間隔でXPSで測定した。初期硫黄吸着量(θ)は約0.1MLから0.9ML, 導入酸素ガスは 1×10^{-6} Pa, 基板は初期の40°Cから5°C/分で昇温した。XPSスペクトルは2分/サイクル(10°C/サイクル)で測定した。最初の2サイクルは真空中で測定し、3サイクル目より酸素ガス導入および昇温を開始した。なお、予備実験の結果、本実験条件ではPt上の硫黄は減少が認められなかったため、ここではPdとRhについての結果のみを示す。

4.2 昇温XPS測定結果

Fig. 8に昇温XPSスペクトルの一例として、Pd上の初期硫黄被覆率 $\theta_i = 0.44$ MLにおける硫黄(S 2p)のスペクトル変化を示す。一番上の2本が初期(40°C, 酸素未導入)のスペクトルで、昇温に伴うスペクトルは下方へ示した。各スペクトルは10°Cの温度間隔に対応しており、一番下の2本は500°Cでのスペクトルである。硫黄は原子状の状態しか認められず、250°C前後で減少し、300°Cではほとんどなくなっていることがわかる。Rh上の硫黄もPd上と同様に、原子状の硫黄

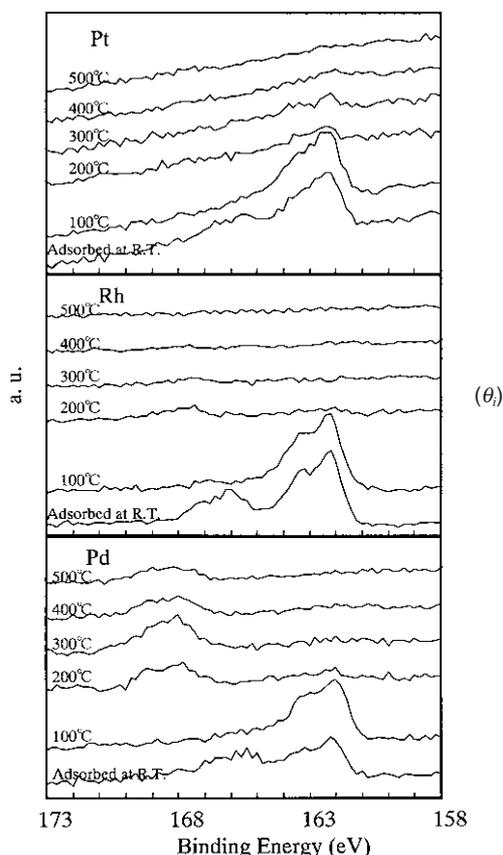


Fig. 7 Effect of temperature for S 2p spectra on polycrystalline noble metals in 10^{-1} Pa O₂ after evacuation with 10L of SO₂.

以外のピークは認められなかった。

Fig. 9にPd基板での硫黄と酸素の代表的な昇温XPSスペクトルを示す。比較的 θ_i の小さい領域 ($\theta_i = 0.21, 0.39$) では低温から酸素吸着が生じ、硫黄の消失に伴って吸着酸素の増加が認められた。一方、 $\theta_i = 0.69$ と大きな θ_i 領域では酸素の吸着はほとんど認められず硫黄は若干減少したのみであった。 θ_i と昇温初期の酸素

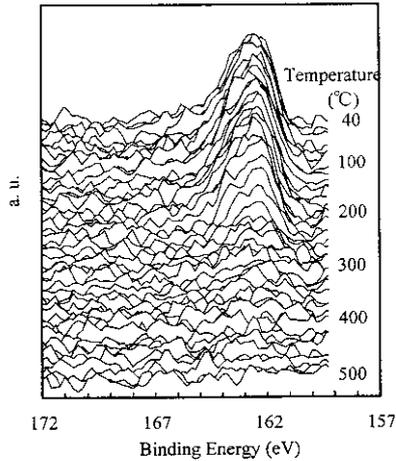


Fig. 8 A series of S 2p XPS spectra for 0.44 ML initial sulfur coverage in 10^{-6} Pa O_2 . Increasing rate of temperature was 5 K min^{-1} .

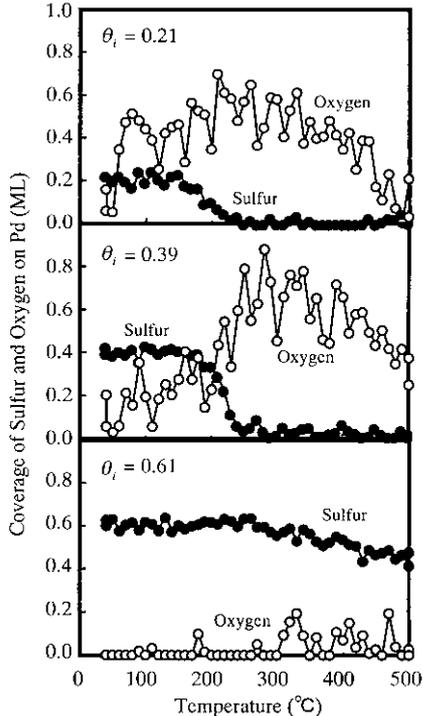


Fig. 9 Typical temperature programmed XPS spectra of sulfur (filled circle) and oxygen (open circle) for polycrystalline Pd in 10^{-6} Pa O_2 .

被覆率の関係を見ると (Fig. 10), 硫黄のない清浄面での酸素被覆率は約0.5MLで、 θ_i の増加に伴いほぼ直線的に減少し、 θ_i が約0.5ML以上でほぼ0となった。このことは $\theta_i = 0.5$ MLでPd表面は硫黄原子によりほぼ覆われてしまい酸素の吸着する余地のなくなっていることを示している。

低温から酸素吸着の生じた $\theta_i < 0.5$ では、 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ で硫黄の急激な減少が生じ、減少温度は θ_i の増加に伴い高くなっていった。硫黄の減少に伴い酸素の吸着量は一旦増加するが、 300°C 以上では酸素吸着量は減少した。これは 10^{-6} Pa程度の酸素分圧では、高温でPd上の酸素の吸着が不安定であることを示している。

Fig. 11にRh基板でのいくつかの昇温XPSスペクトルを示す。Rh基板では θ_i に関係なく昇温初期に酸素は吸着し、 150°C から 400°C にかけてPd上の硫黄に比べるとゆっくりと硫黄は減少した。Pd基板の場合と同様に硫黄の減少に伴い酸素の吸着量が増加した。Fig. 12に θ_i と昇温初期の酸素被覆率の関係を示す。酸素の最大吸着量は約2MLとなっており、硫黄の飽和吸着状態 ($\theta_i = 0.95$) では約1MLとなった。また、酸素と硫黄の吸着量の和はほぼ2MLで一定であった。単純な化学吸着では被覆率が1MLを越えることは考えにくい。しかし、Rhは酸化物の生成エネルギーが高く、比較的低温でもRh内部に酸素が進入することや^{9, 10)}, NOやNO₂の存在により2ML以上の酸素吸着が生じることも報告されていることから⁹⁾, 今回の実験では硫黄原子の存在により酸素はRh表面だけでなく第1層と第2層の間まで進入したと予想される。

4.3 昇温XPS解析

この節では、昇温XPS法で得られた結果を昇温分析法で一般的に用いられるアーレニウス (Arrhenius) の方法により解析した結果を示す。

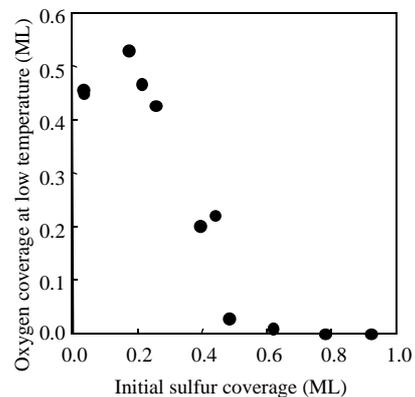


Fig. 10 Oxygen coverage at low temperature on polycrystalline Pd as a function of initial sulfur coverage.

3章での硫黄の吸着状態測定で、原子状の硫黄は真空中では800°Cまで貴金属表面から脱離しないこと、SO₃に酸化した状態は300°C付近ではPd上に存在することから、200°C～300°Cでの減少は硫黄原子が酸素と反応してSO₂として脱離しているためであると考えられる。また、Pd上の硫黄は酸素の吸着しない条件 ($\theta_i > 0.5$) では減少しないこと、 θ_i の増加に伴う初期酸

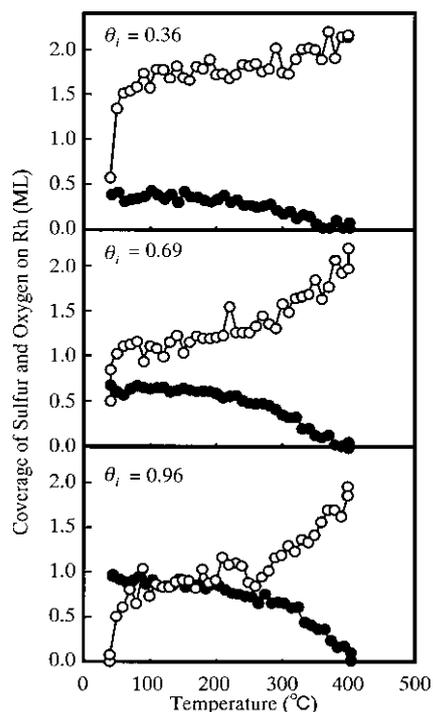


Fig. 11 Typical temperature programmed XPS spectra of sulfur (filled circle) and oxygen (open circle) for polycrystalline Rh sample in 10^{-6} Pa O₂.

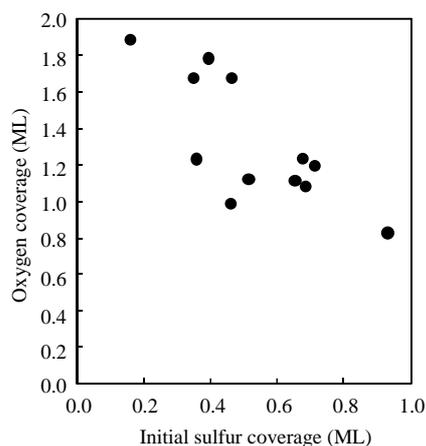


Fig. 12 Oxygen coverage at low temperature on polycrystalline Rh as a function of initial sulfur coverage.

素吸着量の減少により硫黄の減少温度が上昇することから、硫黄と酸素の反応は吸着種同士が反応して脱離するLangmuir-Hinshelwood(L-H)機構で説明できる。このモデルでは硫黄の減少は、吸着硫黄と吸着酸素との反応によるSO₂の生成とその脱離の二つのプロセスからなる。3.1で示したように200°C以上では貴金属表面のSO₂吸着は不安定であり、生成したSO₂は速やかに脱離すると考えられることから、反応の律速は硫黄と酸素との反応であると推察される。このモデルでの硫黄の脱離式は

$$-\frac{d\theta_s}{dt} = k\theta_s\theta_o^2 \quad (4)$$

となる。ここで、 θ_s 、 θ_o はそれぞれ硫黄と酸素の被覆率、 k は反応速度定数である。 k は一般にアレーニウス(Arrhenius)の式

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (5)$$

で表される。ここで、 E 、 R 、 A はそれぞれ反応の活性化エネルギー、気体定数、頻度因子である。

昇温脱離法等のガス分析手法では式(4)中の被覆率を直接的に知る事ができないため、反応速度を求めるために近似式の導入等が必要であった。昇温XPS法の最大の利点は吸着種を直接観察しているため定量的解析から容易に吸着ガスの被覆率を知ることができることである。このため、任意の時点での k の値を式(4)から容易に求めることが可能で、式(5)を変形した

$$\ln(k) = -E/R \cdot 1/T + \ln(A) \quad (5')$$

から反応の活性化エネルギーと頻度因子の値を求めることができる。

Fig. 13に、例としてFig. 9中の $\theta_i = 0.39$ MLおよびFig. 11中の $\theta_i = 0.66$ MLにおける硫黄のArrheniusプロットを示す。この図から得られたPd、Rh表面での硫黄と酸素の反応の活性化エネルギーは、それぞれ87kJ/molおよび32kJ/molであった。反応の活性化エネルギーが硫黄や酸素の吸着量に依存しないと仮定し、測定したすべての昇温XPSスペクトルから求めた平均値は、Pd上で 57 ± 16 kJ/mol、Rh上で 32 ± 6 kJ/molとなった。

5. 考察

5.1 硫黄吸着と活性低下

貴金属上に吸着したSO₂分子は真空中で加熱すると分解して硫黄は原子状で吸着し、いずれの貴金属上でも800°C以上の高温まで表面に安定して存在することを3章で示した。このことは、完全なストイキ雰囲気ではいずれの貴金属上でも硫黄は原子状で安定に存在して、脱離による減少は生じにくいことを示している。一方、酸素存在下で硫黄成分は減少したが、その減少の難易は貴金属により異なり、Rh上の硫黄が最も低

い酸素分圧で減少し、Pt上の硫黄は減少に最も高い酸素分圧と温度を必要とした。

現実の三元触媒の使われ方は、完全なストイキ条件が続いているわけではなく、リッチとリーン条件の繰り返しである。このような使用条件とこれまでに示した硫黄の挙動を考えると、リッチ条件では貴金属種に関係なく硫黄の吸着は進行し、リーン条件になった時に貴金属種により硫黄被覆からの回復性に違いが生じる。この硫黄被覆状態からの回復性が低酸素雰囲気下での硫黄の脱離特性に関連するならば、この序列とFig. 1の硫黄被毒による活性低下の序列は一致する。以上より、貴金属表面の硫黄被覆が硫黄被毒による活性低下の一因と見なすことができる。

5.2 硫黄と酸素の反応

硫黄の脱離機構は4.3で述べたようにL-H機構なので、硫黄被毒からの回復には貴金属表面への酸素の吸着が必要であり、その吸着量が回復性に大きく影響する。Pt, PdおよびRhと酸素の相互作用をみると、Ptは予備検討において高真空中では酸素の吸着は認められず、Pdは300°C以上の高温で吸着量の減少が認められ、また硫黄の存在によって吸着が大きく阻害された。一方Rhは硫黄が表面に存在していても酸素の吸着は進

み、高温になるほど吸着量も増加する傾向にあった。さらに、酸素と硫黄の反応性の目安となる反応の活性化エネルギーはRh上での値がPd上での値の約半分であった。このように硫黄被毒からの回復に必要な酸素の吸着能、硫黄と酸素の反応性のいずれにおいてもRhの特性が優れている。このことがRhの耐硫黄被毒性につながっていると推察される。

6. まとめ

XPS手法を用いて、排ガス用浄化触媒の活性低下の一因である貴金属の硫黄被毒現象の解析を行った。貴金属種による活性低下度合いと低酸素分圧下での硫黄の脱離特性を比較した結果、硫黄被毒による活性の低下は貴金属表面の硫黄被覆で説明できることがわかった。硫黄被毒からの回復モデルとして、硫黄が吸着した酸素と反応してSO₂として脱離するメカニズムを推定した。このモデルに基づいて昇温XPS法を用いて吸着硫黄と酸素の反応の活性化エネルギーを求めた結果、Pd表面では57 ± 16 kJ/mol、Rh表面では32 ± 6 kJ/molとなり、Pd表面ではRh表面での約2倍の活性化エネルギーが必要であることが明らかになった。硫黄被毒からの回復に重要な貴金属と酸素の親和性および吸着硫黄と酸素の反応性はいずれもRhの特性が優れており、この性質がRhの耐硫黄被毒性の高さに関係していると考えられる。

参考文献

- 1) Summers, J. C. and Baron, K. : J. Catal., 57(1979), 380
- 2) Hepburn, J. S. and Stenger, H. G. Jr. : Energy & Fuels, 2(1988), 289.
- 3) Gandhi, H. S. and Shelef, M. : Appl. Catal., 77(1991), 175
- 4) Hubbard, C. P., Otto, K., Gandhi, H. S. and Ng, K. Y. S. : Catal. Lett., 30(1995), 41
- 5) Rodriguez, J. A., Chaturvedi, S. and Kuhn, M. : J. Chem. Phys., 108(1998), 3064
- 6) Tanuma, S., Powell, C. J., and Penn, D. R. : Surf. Interface Anal., 21(1994), 165
- 7) "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Ver. 2.0", U. S. Department of Commerce, 1997
- 8) Baraldi, A., Comelli, G., Lizzit, S., Cocco, D., Paolucci, G., and Rosei, R. : Surf. Sci., 367(1996), L67
- 9) Peterlinz, K. A. and Sibener, S. J. : J. Phys. Chem., 99(1995), 2817
- 10) Wider, J., Greber, T., Wetli, E., Kreutz, T. J., Schwaller, P. and Osterwalder, J. : Surf. Sci., 417(1998), 301

(2000年8月21日原稿受付)

著者紹介



堂前和彦 Kazuhiko Dohmae
 生年：1961年。
 所属：分析・計測部。
 分野：触媒解析・表面分析。
 学会等：日本表面学会会員

Fig. 13 Arrhenius plots of $\ln(k)$ versus $1/T$ for the leading edges of (a) sulfur ($\theta_s = 0.39$) on polycrystalline Pd in Fig. 9, and (b) sulfur ($\theta_s = 0.66$) on polycrystalline Rh in Fig. 11. The values of E and k derived from the plots are (a) $E = 87$ kJ/mol, $k = 18$, (b) $E = 32$ kJ/mol, $k = 0.28$.