



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーにおける産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2009I009
 研究責任者： 加藤 英純 スズキ株式会社
 利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 PF-AR NW10A
 利用期間： 2010年 1月～2010年 12月

自動車排気ガス浄化触媒の in-situ XAFS 測定 In-situ XAFS analysis of automobile exhaust catalyst

三浦 和也¹、西野 潤一²、津田 豊史¹、木俣 文和¹、村上 春彦¹、新田 清文²、丹羽 尉博²、
 仁谷 浩明²、阿部 仁²、上村 洋平²、野村 昌治²

**Kazuya Miura¹, Junichi Nishino², Toyofumi Tsuda¹, Fumikazu Kimata¹, Haruhiko Murakami¹,
 Kiyofumi Nitta², Yasuhiro Niwa², Hiroaki Nitani², Hitoshi Abe², Youhei Uemura²
 and Masaharu Nomura²**

¹スズキ株式会社、²高エネルギー加速器研究機構
¹Suzuki Motor Corporation, ²KEK

アブストラクト：実用の自動車排気ガス浄化触媒の Pd に注目して in-situ XAFS 測定を実施し、さらにモデルガス浄化率と比較した。その結果、NOx 浄化率が上昇する条件では Pd が還元し、逆に NOx 浄化率が低下する条件では Pd が酸化した。この結果は金属状態の Pd 表面が NOx 浄化の活性点であると示唆する。

Pd K-edge in-situ XAFS measurements were carried out for the automobile catalyst, to investigate the correlation between the chemical states of Pd and the model-gas conversion activity. The chemical state of Pd becomes metallic state under the condition that the NOx conversion rate becomes rising. Oppositely, the Pd becomes oxidized state when the NOx conversion rate decreases. It is suggested that the metallic Pd surface is efficient catalyst for the NOx conversion reaction.

キーワード：自動車排気ガス浄化触媒, in-situ XAFS, Pd K-edge, Ce K-edge

1. はじめに：ガソリン車には白金族元素 (Pt, Pd, Rh) を担持した三元触媒が搭載されており、商品価値の高い車を造るために浄化性能を満足しつつ白金族元素の使用量を低減することが求められている。XAFS (X 線吸収微細構造) 法により白金族元素の挙動を解明することで、その使用量低減につながるアイデアが得られると期待されている[1, 2]。

本研究の目的は実用環境を模擬した雰囲気 (モデルガス) にて実用触媒を XAFS 測定し、白金族元素の化学状態と触媒の浄化率の間に対応関係を見出すことである。白金族元素のうち最も担持濃度の高い Pd について解析した。

2. 実験：Pd K-edge および Ce K-edge XAFS 測定は PF-AR NW10A (分光結晶 Si(311)) にて透過法で実施した。量産車に搭載されている触媒 (コーセライト製ハニカムに厚さ数 μm の触媒層をコートしたもの。触媒層は Pd 3.2 wt% を担持した Ce-Zr 系酸化物と γ -アルミナの混合物) を空気

中で 950°C 10 時間熱劣化した後、還元雰囲気 (CO 2%, C₃H₆ 9000ppm, 窒素希釈) で 500°C 1 時間、さらに酸化雰囲気 (O₂ 2%, NO 3000ppm, 窒素希釈) で 500°C 1 時間処理し、それぞれ以下の実験に用いた。

[浄化率測定] XAFS 測定と独立し、浄化率を測定した。 ϕ 30mm \times 30mm のハニカム触媒に酸素過剰率 (λ) = 0.9 または 1.3 のモデルガスをフローした。表 1 にガス条件を示す。ガスを加熱することで触媒温度を制御し、さらに触媒前後のガス組成をモニターすることで、CO, HC および NOx の浄化率を求めた。

表 1. 浄化率測定用モデルガス。

	$\lambda=1.3$	$\lambda=0.9$
C ₃ H ₆ [ppm]	180	
CO [vol%]	0.21	
NO [ppm]	400	
O ₂ [vol%]	0.22	0.15
N ₂	Balance	
全流量 [L/min.]	20	

[Pd K-edge ex-situ 測定] in-situ 測定に先立ち、ex-situ 測定を実施した。 $\lambda=0.9$ 又は 1.3 雰囲気(表 1) のモデルガスをハニカム触媒へフローし、モデルガスを加熱することで触媒をそれぞれ 160, 300 または 500°C とした。約 5 分保持した後、雰囲気を保って触媒を冷却し、触媒層のみ採取してペレット ($\phi 7\text{mm}\times 1\text{mm}$, 120mg) 成型した。この試料の Pd K-edge を大気中で測定した。

[Pd K-edge in-situ 測定] ペレット成型した触媒試料を PF 所有の in-situ 測定装置に設置し、もう一度 500°C, 1 時間の酸化処理を行った。その後 $\lambda=0.9$ または 1.3 のモデルガスをフローして 150°C に加熱し、3°C/min. で 500°C へ昇温しつつ 1min. の quick scan で Pd K-edge を測定した。

浄化率測定実験や ex-situ 測定実験と比較し、in-situ 測定実験の条件には以下の変更点がある。第一に、ハニカム触媒を透過法で XAFS 測定することはできないため、ペレット状態の触媒にモデルガスを作用した。第二に、利用した in-situ 測定装置の仕様上、モデルガスを加熱せず、触媒試料を直接加熱した。第三に、ペレットが飛散する恐れがあったためモデルガス流量を 0.1L/min. へ落とした。触媒重量あたりの C_3H_6 , CO, NO 及び O_2 分子供給量を全ての実験で同等に調整するため、各成分の濃度を表 1 の 4 倍とした。

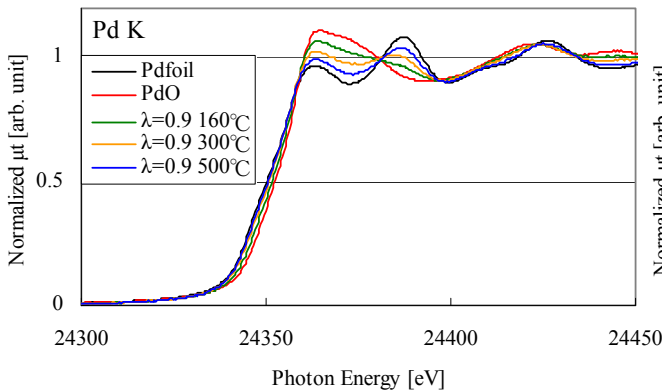


図 1. ex-situ XAFS 測定結果 (酸素過剰率 $\lambda=0.9$).

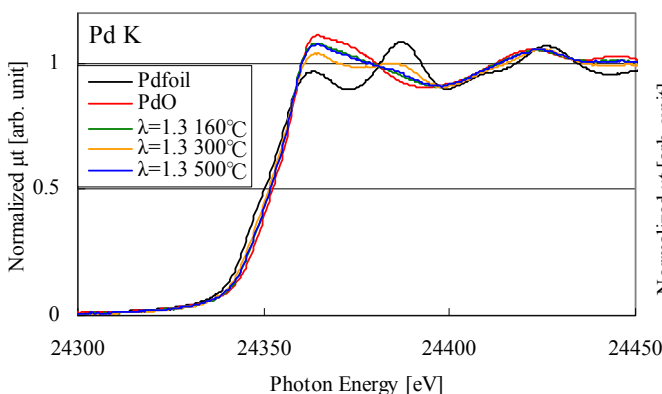


図 2. ex-situ XAFS 測定結果 (酸素過剰率 $\lambda=1.3$).

[Ce K-edge in-situ 測定] ペレット成型した触媒試料に還元ガス(CO 11%, C_3H_6 14000ppm, 窒素希釈)をフローして 120°C に加熱し、10°C/min. で 500°C へ昇温した。500°C で約 1 時間保持した後、120°C に冷却し酸化ガス(O_2 24%, NO 18000ppm, 窒素希釈)をフローした。この間の Ce K-edge を 1min. の quick scan で in-situ 測定した。

3. 結果および考察:

[Pd K-edge ex-situ 測定の結果] $\lambda=0.9$ および 1.3 の結果をそれぞれ図 1, 2 に示す。XAFS は全て μ_0 で規格化して示す。

いずれも 160°C 条件では、初期状態(酸化処理後の状態, 図には示さない)と同等の XAFS が得られた。Pd の化学状態は金属 Pd と酸化 Pd の混合状態であり、完全には酸化していない。

$\lambda=0.9$ 雰囲気では、Pd は昇温により還元した。

$\lambda=1.3$ 雰囲気では、酸素過剰雰囲気であるにもかかわらず、300°C 条件で Pd が還元した。しかしながら 500°C まで昇温すると Pd が酸化し初期状態と類似した XAFS を示した。

後ほど図 7 で例を示すとおり、動径構造関数の詳しい解析はできなかった。

[Pd K-edge in-situ 測定の結果] $\lambda=0.9$ および 1.3 の結果のうち、特徴的な 3 点をそれぞれ図 3, 4 に示す。

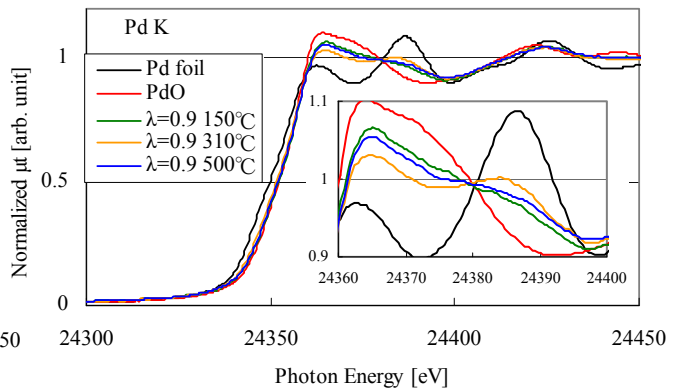


図 3. in-situ XAFS 測定結果 (酸素過剰率 $\lambda=0.9$).

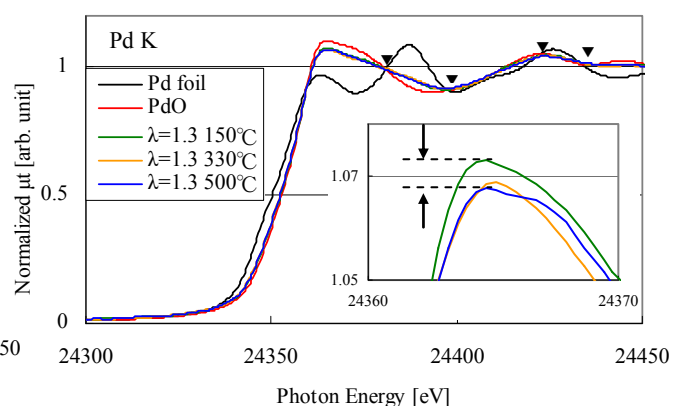


図 4. in-situ XAFS 測定結果 (酸素過剰率 $\lambda=1.3$).
マーカーは等吸収点。

まず $\lambda=0.9$ の結果に注目する。Pdは150°C条件で最も酸化しており、310°C条件で最も還元していた。そこでこれら2条件のXAFSを基準に用いてLinear Combination Fitting (LCF)解析した。結果を図5に示す。約210°Cを超えるとPdの還元が始まり(図5挿入図)、300°C前後で急激に還元が進んだ。これはex-situ測定結果に対応する。しかしながら約360°C以上ではPdが酸化しており、ex-situ測定結果と対応しなかった。

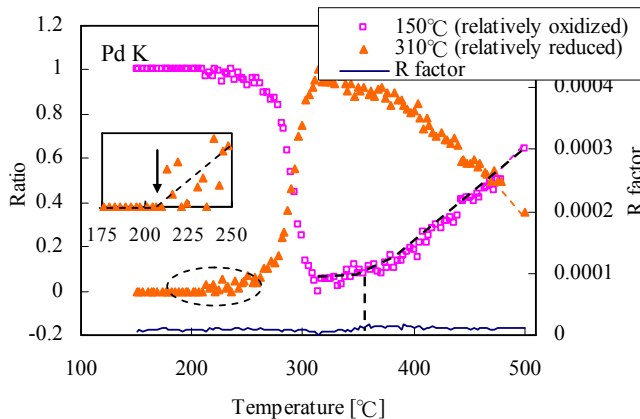


図5. LCF解析結果 ($\lambda=0.9$ 条件).
480°Cと500°Cの間は入射により未測定.

$\lambda=1.3$ の結果(図4)に注目する。ex-situ測定(図2)と比べてXAFSの変化は小さかった。いずれのXAFSも2個の標準試料(Pd foil, PdO)と等吸収点で交差したため、標準試料を基準に用いてLCF解析した。図6はLCF解析結果のうち、Pd foilの寄与を示す。約210°Cを超えるとPdが還元して金属Pdが形成した。しかしながら約320°Cを超えるとPdは酸化し始めた。この結果はex-situ測定の結果と対応する。

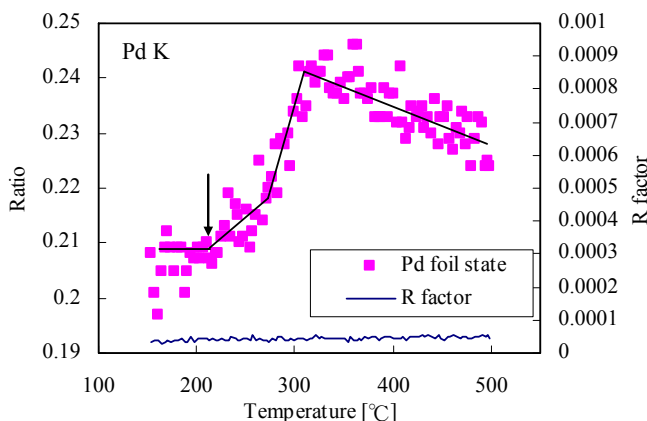


図6. LCF解析結果 ($\lambda=1.3$ 条件).

[動径構造関数] $\lambda=0.9$ または 1.3 雰囲気でのin-situまたはex-situ測定において、得られた動径構造関数はいずれもPd foilとPdOの中間的な形状であった。例として図7に $\lambda=1.3$ 条件ex-situ測定結果の動径構造関数を示す。

1.5Å近辺のPd-O結合を除き、2Å~4Åのピークは複数の散乱パスが重複しており適切なカ

ーブフィッティングが困難であった。3Å付近のピークはPdと担体元素(Ce又はZr)の配位を示す可能性がある[1]。構造決定には別途TEM-STEM観察が必要である。

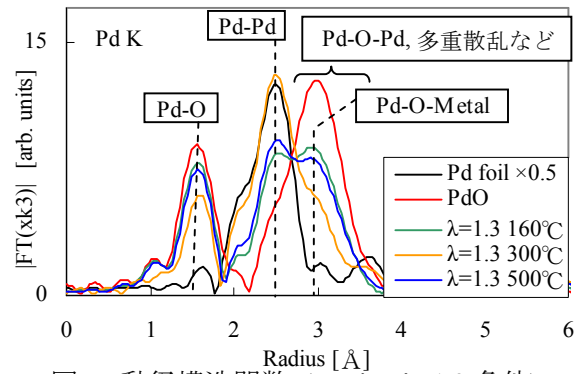


図7. 動径構造関数 (ex-situ, $\lambda=1.3$ 条件).

[Ce K-edge in-situ 測定の結果] 触媒試料のCe K-edgeについて、吸収端エネルギーの解析結果を図8, 9に示す。触媒試料のCe-Zr系酸化物はCeO₂標準試料より吸収端が高エネルギー側であった。Ce₂O₃標準試料は空气中で自然酸化し、適切に測定できなかった。

図8は還元雰囲気の結果である。約350°C以上でCeが還元した。これはCe-Zr系酸化物が酸素を放出したことを示す[1, 3]。

図9は還元処理した触媒試料を120°Cに冷却し、酸化ガスを導入した際の結果である。酸化ガスを導入後、ただちにCeが酸化し、酸素を吸蔵したことが示された。

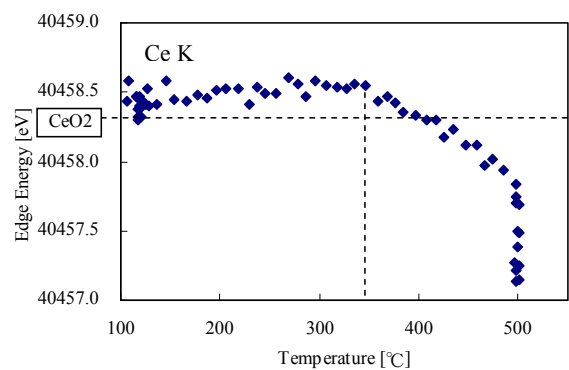


図8. 吸収端エネルギー (還元雰囲気).

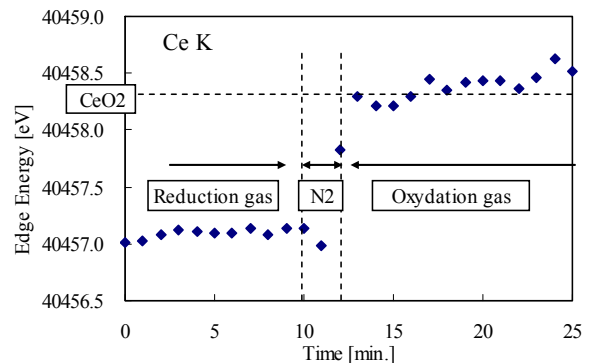


図9. 吸収端エネルギー (酸化雰囲気 120°C).

[XAFS とモデルガス浄化率の比較] $\lambda=0.9$ または 1.3 雰囲気にて触媒試料を昇温すると、Pd が①初期状態（前処理により酸化した状態）を保つ、②還元する、③再び酸化する、と振舞うことが in-situ 測定で明らかになった。図 10 は Pd がそれぞれ①～③の挙動を示した温度を、モデルガス浄化率曲線上にプロットして示す。母材の Ce-Zr 系酸化物が酸素を放出する (Ce^{4+} が還元する) 温度もあわせて示す。

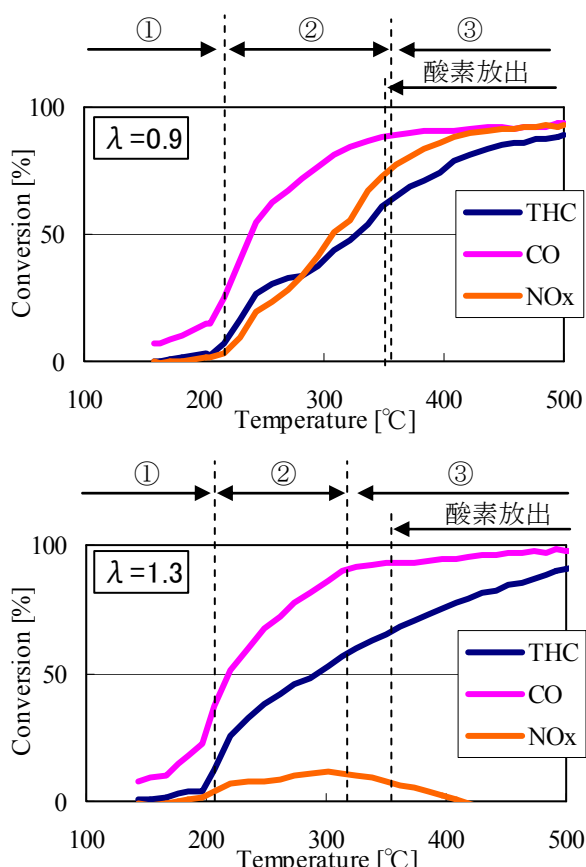


図 10. モデルガス浄化率曲線.

[考察：ライトオフ温度] $\lambda=0.9$ および 1.3 条件ともに、約 210°C を超えると Pd が還元し始めた。200°C 以上で各成分の浄化率が立ち上がる（ライトオフ）ことから、ライトオフ温度以上では CO や HC の酸化反応に Pd 表面の酸素が消費され、Pd が還元したと解釈できる。

[考察：NOx 浄化率] $\lambda=1.3$ 条件の NOx 浄化率に注目する。NOx 浄化率が上昇する 200~300°C にかけて Pd は還元し、NOx 浄化率が低下する約 300°C 以上で Pd は酸化した。この結果は、金属的な Pd 表面が優れた NOx 浄化触媒であり、酸化した Pd は NOx を浄化し難いことを示唆する。この件については更なる知見の蓄積が必要である。なお Pt については、金属状態の Pt 表面が NO 浄化に効果的に働くと提案されている[4]。

[考察：in-situ 測定の問題点] 断言はできないが、本研究の in-situ 測定では試料をペレット成型したために、ex-situ 測定と結果の一部が対応しなかったと予想する。 $\lambda=0.9$ 条件 in-situ 実験（図 3）の高温時には Ce-Zr 系酸化物の酸素放出に伴う Pd の酸化が、還元ガスによる Pd の還元より優位となり ex-situ 実験（図 1）と結果が異なると予想する。ペレット成型によりガス拡散性が悪くなるのが原因と疑われる。 $\lambda=1.3$ 条件の in-situ 測定（図 4）では CO, C₃H₆ がペレット表面近傍で消費され内部まで拡散せず、ex-situ 測定（図 2）ほど Pd の還元が顕著でなかったと想像する。

4. まとめ：金属状態の Pd が NOx 浄化反応の活性種であると示唆された。

ライトオフ温度で酸化 Pd が還元した。

今後の課題

試料をペレット成型せずに in-situ XAFS 測定したいと考えている。具体的には

- ① ハニカム状態の触媒を蛍光法で in-situ 測定
 - ② さらに浄化率を同時計測
- できることが、強く望まれる。

このようなシステムを用いて、Pd が酸化または還元する活性化温度のマイクロ構造依存性を解明することで、触媒貴金属の低減につながる具体的なアイデアが得られると期待している。

謝辞：本研究は PF スタッフの支援によって実施できました。

参考文献

- [1] Yasutaka Nagai *et. al.*, *Catal. Today* 145 (2009) 279.
- [2] Anna Kubacka *et. al.*, *J. Catal.* 270 (2010) 275.
- [3] M. Ozawa *et. al.*, *J. Alloys Compd.* 193 (1993) 73.
- [4] A. Eichler *et. al.*, *Chem. Phys. Lett.* 343 (2001) 383.

成果発表状況

- (1) 西野潤一 他、自動車排気ガス浄化触媒中の金属微粒子の in-situ XAFS 測定、第 13 回 XAFS 討論会 (2010) 立命館大学。
- (2) 三浦和也、自動車排気ガス浄化触媒の XAFS 解析、平成 22 年度シンクロトロン光利用者研究会 第 2 回 XAFS グループ (2010) 名古屋。
- (3) 三浦和也 他、自動車排気ガス浄化触媒の in-situ XAFS 測定、第 28 回 PF シンポジウム (2011) つくば。

参考

はじめに: 予備実験として、酸化または還元雰囲気における Pd の状態変化を in-situ 測定した。

実験: ハニカム触媒を空気中で 950°C 10 時間熱劣化し、触媒層のみ収集してペレット成型した。試料を 500°C に加熱し、還元雰囲気 (CO 11%, C₃H₆ 14000ppm, 窒素希釈) で 1 時間、次いで酸化雰囲気 (O₂ 24%, NO 18000ppm, 窒素希釈) で 1 時間処理した。この前処理を複数回行ない、以下の実験に用いた。

[in-situ 測定] 試料を 120°C に加熱して還元ガスをフローし、10°C/min で 500°C へ昇温、1 時間保持した後 120°C へ冷却した。次いで酸化ガスをフローし 10°C/min で 500°C へ昇温した。この間、1min の quick scan で Pd K-edge を測定した。

[ex-situ 測定] 試料をそれぞれ①1%H₂, ②3%CO, ③1000ppm C₃H₆ または④3%CO, 1000ppm C₃H₆ 混合 (全て窒素希釈) 雰囲気の 500°C で 1 時間還元した。そして Pd K-edge を大気中で測定した。

結果と考察: [in-situ 測定] 図 11 は還元雰囲気 120, 380 または 500°C で測定した XAFS を示す。これらは等吸収点を通らない (挿入図)。したがって Pd の状態は 3 成分以上存在する。対応する動径構造関数を図 12 に示す。120°C の結果は金属 Pd と酸化 Pd の混合状態を示す。380°C の結果は金属 Pd に帰属される。500°C の結果は金属 Pd と似ているが、Pd-Pd 結合距離が長い構造である。これを金属 Pd 類似構造と呼ぶ。

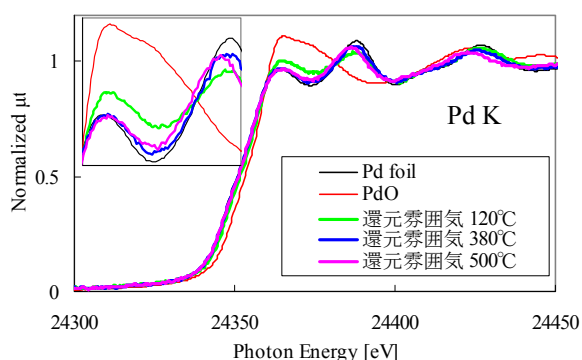


図 11. in-situ XAFS (還元雰囲気).

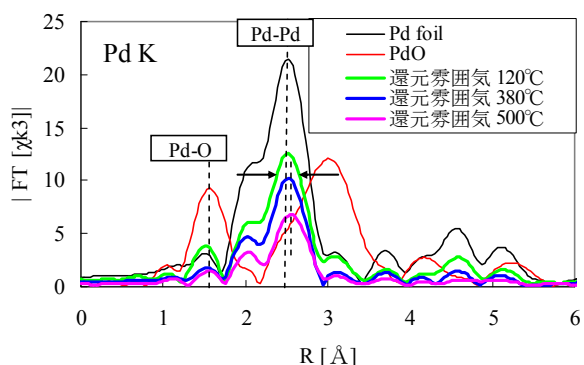


図 12. 動径構造関数 (還元雰囲気).

酸化雰囲気の結果を図 13, 14 に示す。120°C で金属 Pd 類似構造、360°C で金属 Pd、500°C で金属 Pd と酸化 Pd の混合状態の存在が示唆された。

本論 (図 7) と異なり、図 12, 14 では Pd-Pd 結合を明確に判別できた。これは大きな Pd ナノ粒子の存在を意味する。雰囲気依存した可逆変化を解明するため、実験前に酸化、還元処理を複数回行なった。これにより Pd が熱力学安定な状態になると期待した。その結果 Pd ナノ粒子が粗大化したと考えている。

図 15, 16 は得た各 XAFS の吸収端エネルギー、Pd-Pd 結合のフィッティング解析結果および LCF 解析結果を温度に対して示す。LCF は金属 Pd、金属 Pd 類似構造、金属 Pd と酸化 Pd の混合状態の 3 成分で実施した。酸化雰囲気で Pd は酸化しながら Pd-Pd 配位数を減少し、逆に還元雰囲気で Pd は還元しながら Pd-Pd 配位数を増大した。これは Pd ナノ粒子が酸化雰囲気で分散・微細化し、還元雰囲気で凝集・粗大化したことを示す [1, 2]。LCF 結果より、約 200°C (ライトオフ温度) を超えると Pd の化学状態が変化した (矢印)。Pd が活性状態になり、周囲の分子と相互作用して化学状態が変化したと考えられる。

[ex-situ 測定] ex-situ 測定によって得た動径構造関数を図 17、Pd-Pd 結合の解析結果を表 2 に示す。炭素を含むガスで還元した触媒にて、金属 Pd 類似構造が認められた。その正体を炭素原子が固溶した Pd [2] と予想する。

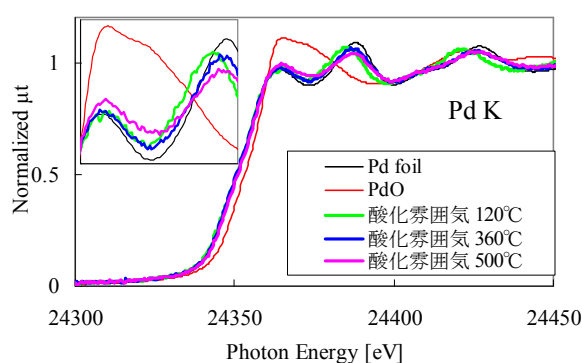


図 13. in-situ XAFS (酸化雰囲気).

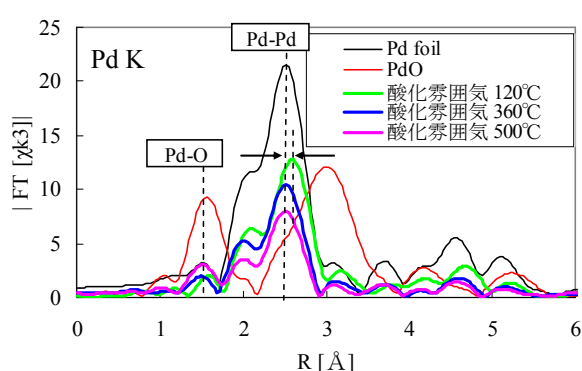


図 14. 動径構造関数 (酸化雰囲気).

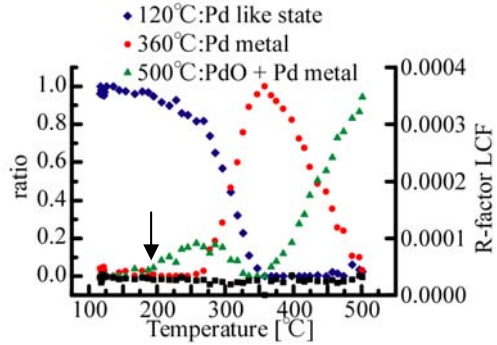
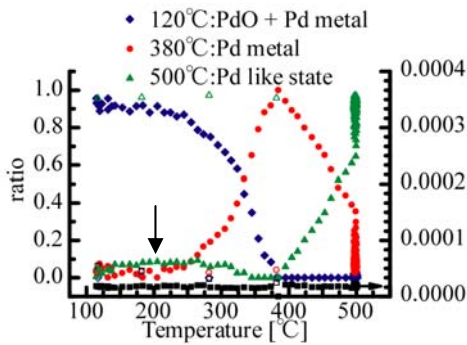
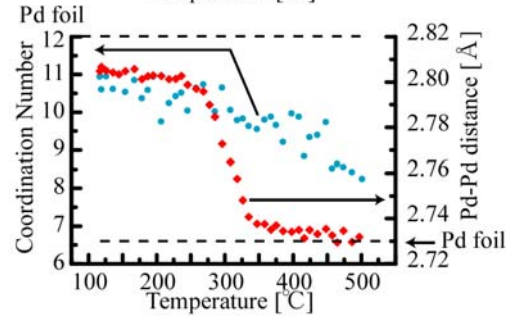
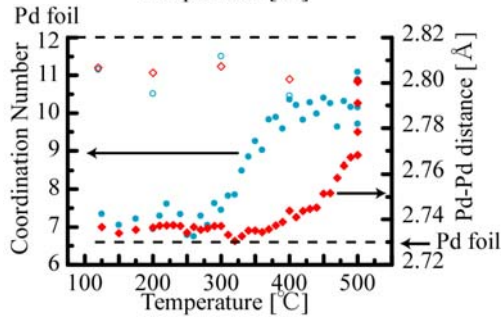
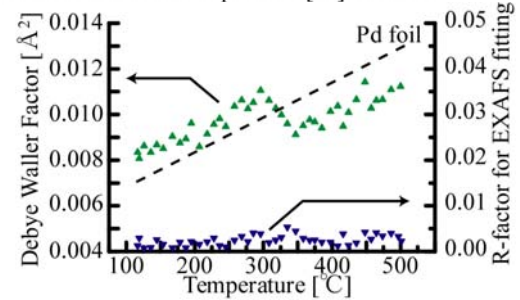
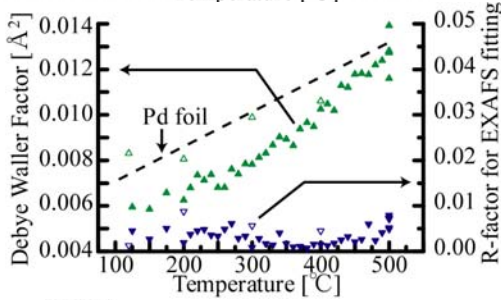
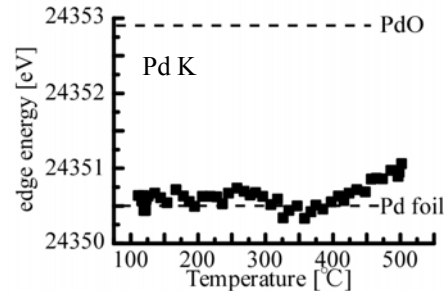
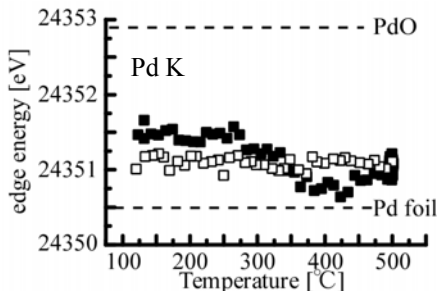


図 15. in-situ XAFS 解析結果 (還元雰囲気). 図 16. in-situ XAFS 解析結果 (酸化雰囲気).

白のマーカーは冷却時の結果

時間の都合上 500°C到達後は測定できなかった

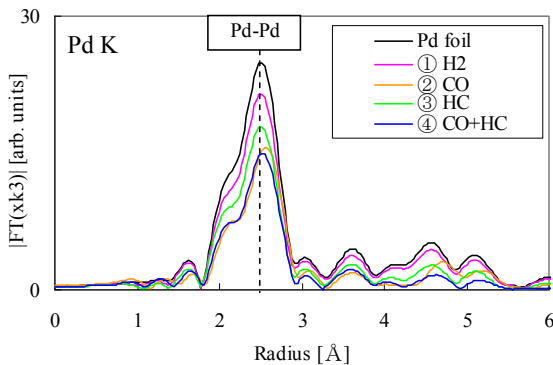


表 2. Pd-Pd 結合構造パラメータ (還元した触媒試料).

	配位数	結合距離 [Å]	デバイワラー因子 [Å²]	R factor
Pd foil	12±0.4	2.741±0.001	0.0057±0.0001	0.00018
①H₂	10.7±0.3	2.741±0.002	0.0060±0.0002	0.00020
②CO	10.5±0.5	2.801±0.002	0.0075±0.0002	0.00034
③HC	10.4±0.5	2.744±0.002	0.0069±0.0003	0.00058
④CO+HC	10.1±1.0	2.764±0.004	0.0078±0.0005	0.00207

図 17. 動径構造関数 (還元した触媒試料).