



# 先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2011I004

研究責任者： 花木 保成、日産自動車株式会社総合研究所

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 BL-9C BL-12C NW2A NW10A

利用期間： 2011年10月～2012年7月

## DXAFSによる貴金属代替触媒の酸化還元応答性検討

### Study of response for oxidation and reduction by using DXAFS about the catalyst as taking the place of precious metals

花木 保成、若松 広憲、白鳥 一幸、伊藤 淳二、永田 将人、藤本 美咲  
Yasunari Hanaki, Hironori Wakamatsu, Kazuyuki Shiratori,  
Junji Ito, Masato Nagata, Misaki Fujimoto

日産自動車株式会社  
Nissan Motor Corporation,

#### アブストラクト：

貴金属触媒 (Pt/アルミナ、Pd/アルミナ、Rh/アルミナ) と LaFeO<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における酸化還元挙動を理解する為、高時間分解能の DXAFS を用い CO ガスと O<sub>2</sub> ガスを交互に切り替えて X 線吸光度を計測した。測定に使用した触媒試料において、LaFeO<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における鉄の吸光度変化は貴金属触媒における貴金属のそれと比べ、O<sub>2</sub> ガスから CO ガスへの切り替え時は遅く、CO ガスから O<sub>2</sub> ガスへの切り替え時は速い事がわかった。

To understand the redox behavior of precious metal catalyst (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and LaFeO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, we measured the absorbance of X-rays under the condition of switching the CO gas to the O<sub>2</sub> gas by DXAFS, capable of high time-resolution measurement. When the CO gas was introduced, the absorbance change of Fe in LaFeO<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was later than that of precious metals. When the O<sub>2</sub> gas was introduced, the result was opposite to that case.

キーワード： 自動車排ガス触媒、貴金属、DXAFS、in situ、Fe

#### 1. はじめに：

地球環境を考慮した技術開発は大きなテーマの1つである。自動車業界でも排気のクリーン化、CO<sub>2</sub> 排出量の削減、資源循環に取り組んでいる。

中でも、内燃機関においては、排気のクリーン化のため、排気中に含まれる炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の低減が重要課題となる。これに対し我々はよりクリーンな内燃機関を実現すべく、エンジン始動時 (低温時) の HC 浄化をはじめ、長年にわたり、排気浄化触媒の性能向上に取り組んできた。

排気浄化触媒には、Pt (白金)、Pd (パラジウム)、Rh (ロジウム) といった貴金属を触媒活性点として使用するが、排気浄化触媒に使われる貴金属量の割合は、産出される全貴金属量のうち Pt、Pd で約 50%、Rh で約 80%にも及び、近年の世界的な排気規制強化ならびに国内平成 17 年基準排出ガス 75%低減や北米加州 SULEV な

どにみられる超クリーン車の実現に伴い、使用される貴金属量は年々増加の傾向にある。

これら貴金属は希少資源であり、また産出国が限られることから、自動車メーカーにとって、貴金属使用量を大幅に低減でき、且つ従来同様高い浄化性能を持つ触媒の開発は、コスト負担低減だけではなく、希少資源有効活用、リスク低減といった観点からも重要となっている。このような背景から貴金属代替触媒の開発を行っている。

#### 目的・目標

実機エンジンでは、酸化還元雰囲気変動しており、それに応じて貴金属の電子状態も変動している。貴金属個別の状態変化の挙動を研究した報告例が多いが[1-3]、本研究の目的は酸化還元雰囲気下での貴金属および貴金属代替材料の電子状態の変化を把握することとした。目標は、貴金属および貴金属代替材料の電子状態変

化を定量化することとした。

## 2. 実験：

手順は、*in situ* QXAFS計測→*in situ* DXAFS計測→解析の順に行った。

今回測定した試料は下記の通りである。

1：4wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt:2.06mol%)

2：2wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pd:1.90mol%)

3：2wt%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rh:1.94mol%)

4：6wt%LaFeO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

5：15wt%LaFeO<sub>3</sub>/75mol%ZrO<sub>2</sub>-25mol%CeO<sub>2</sub>

5は開発中の貴金属代替触媒の基本の組み合わせである。

### 【分散度測定】

触媒参照委員会測定法に基づき行った。原理は金属に選択的に吸着するCOを用い、試料に対して一定量のCOガスを飽和になるまで繰り返しパルスで導入し、未飽和時と飽和時の検出ピークの差から吸着量を算出する。その吸着量から金属量を算出し、含有量に対して表面に露出する金属量の比率を分散度と定義する。分散度は、Pt:75%、Pd:23%、Rh:83%であった。粒径換算ではそれぞれ1.5 nm、4.8 nm、1.3 nmであった。

### 【実験装置のセットアップ】

*in situ* 実験に使用したガス系を図1に示す。反応に使用したガスはO<sub>2</sub> 3%/HeとCO 6%/Heである。

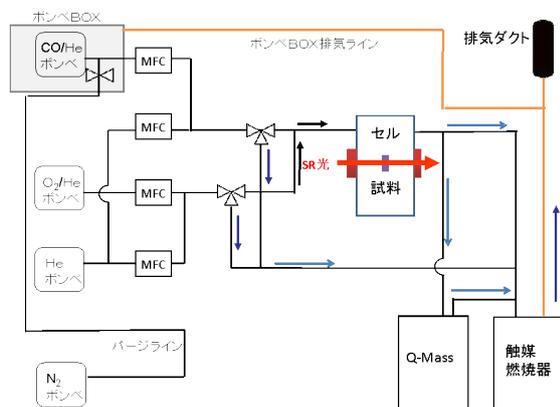


図1 セットアップ

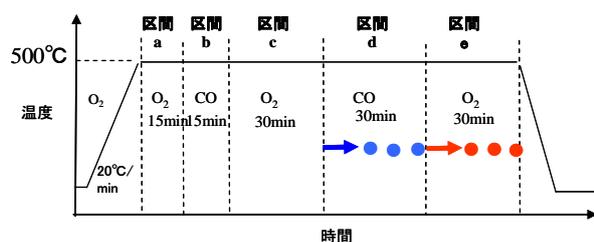


図2 *in situ* 条件とDXAFS計測点

セルを通過した反応ガスの組成はQ-MASSを用いて確認した。

### 【*in situ* QXAFS計測】

DXAFS計測における、もっとも酸化した時間、DXAFS計測時間、取得エネルギー範囲、DXAFSで得られるデータの妥当性確認のため、500°C、O<sub>2</sub> 3%/Heガス気流中、流量：50cm<sup>3</sup>/minの条件で各試料を計測した。計測元素と計測エネルギー及びビームライン名を以下に示す。

Pt：L3-edge：BL9C, BL12C

Pd：K-edge：NW10A

Rh：K-edge：NW10A

Fe：K-edge：BL9C, BL12C

また、還元挙動に対しても500°C、CO6%/Heガス中でQXAFS計測した。

### 【*in situ* DXAFS計測】

ビームラインNW2Aで実施した。図2には実験におけるガス種と時間を示す。DXAFS計測点は区間dおよび区間eである。区間cから区間dへ切り替えた直後と区間dから区間eへ切り替えた直後のDXAFS計測は300 msec～1020 msec間隔で連続して行い、その後30分まではシングル測定を数回行った。なお区間c以降は安定して同じ挙動を示す事を別に確認している。試料量はすべて20 mgとし、*in situ* セル用内径φ4 mmのホルダーに充填した。使用した分光用湾曲結晶およびその曲率半径RはSi(311) Bragg型:R=1500 mm (Pt-L3)、Si(511) Laue型:R=900 mm (Pd-K, Rh-K)、およびSi(111) Bragg型:R=2000 mm (Fe-K)である。

### 【解析】

DXAFS計測中、500°C、O<sub>2</sub> 3%/Heガス中で、最も酸化した状態の各試料の元素 (Pt, Pd, Rh, Fe) のX線吸光度を1.0、500°C、CO 6%/Heガス中で各試料中の元素が最も還元した状態のX線吸光度を0として、リニアコンビネーションフィッティングを行いX線吸光度の変化特性を定量化した。フィッティング範囲は次の範囲とした。

Pt：11516～11680eV

Fe：7087～7167eV

Rh：22989.5～23664.5eV

Pd：24189～24839eV

## 3. 結果および考察：

試料1～5の中でもっとも計測したい試料5では、ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>担体のX線吸収が大きくDXAFS測定では解析に十分なS/Nのスペクトルを測定することができなかった。以降試料1～4について計測した結果と考察を示す。

### 【CO切り替え時のDXAFS吸光度計測結果】

図3には一例として 2wt%Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における O<sub>2</sub>→CO 切り替え時の DXAFS の結果を示す。

図4には各試料におけるリニアコンビネーションフィッティング解析結果を示す。貴金属間 (Pd,Rh,Pt) の吸光度の変化はほぼ同じであった。一方、LaFeO<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における Fe は、貴金属と比較して吸光度変化が遅いことがわかった。

### 【考察】

Fe の場合は切り替え直後には貴金属並みに変化が速いが、時間が経つと変化が遅くなる。これは、LaFeO<sub>3</sub> のバルクの酸素が表面への拡散が遅いためではないかと考えられる。また、貴金属間の違いが認められなかったのは、CO と触媒の酸素の反応よりも、触媒に CO が到達する速度が遅い (拡散律速) ためである可能性がある。しかしながら本検討では、貴金属と貴金属代替触媒としてのFeの変化の違いを観測できた点では成果があった。

### 【O<sub>2</sub>切り替え時の DXAFS 吸光度計測結果】

図5には一例として 2wt%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における CO→O<sub>2</sub>切り替え時の DXAFS の結果を示す。

図6には各試料におけるリニアコンビネーションフィッティング解析結果を示す。貴金属間 (Pd, Rh, Pt) の X線吸光度変化に違いが見られた。X線吸光度の変化は、LaFeO<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における Fe がもっとも速く、次いで Pt、最も遅いのが Rh と Pd であった。

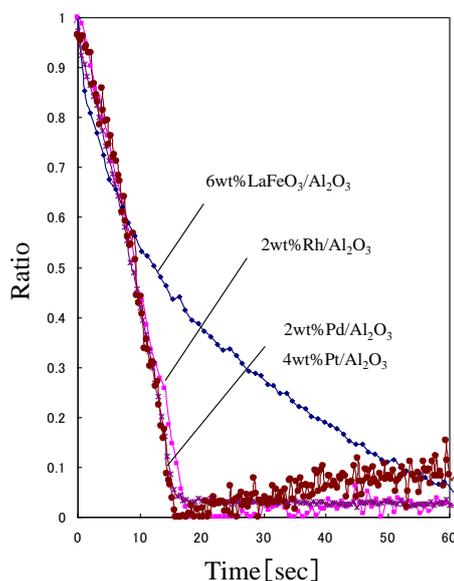


図4 各試料におけるリニアコンビネーションフィッティング解析結果 (500°Cで30分O<sub>2</sub>接触後を1、30分CO接触後を0とする)

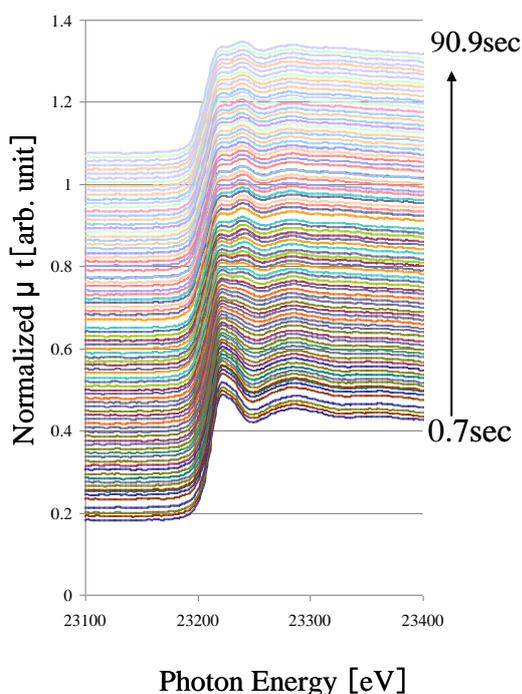


図3 2wt%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるCO切り替え直後の変化 (0.7sec間隔)

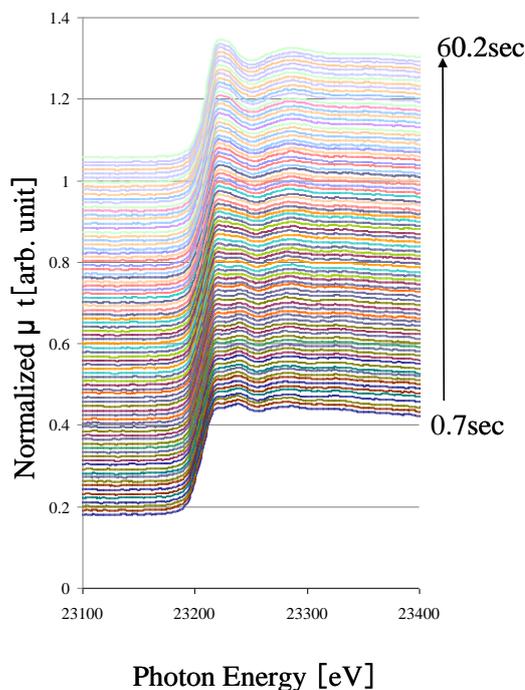


図5 2wt%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるO<sub>2</sub>切り替え直後の変化 (0.7sec間隔)

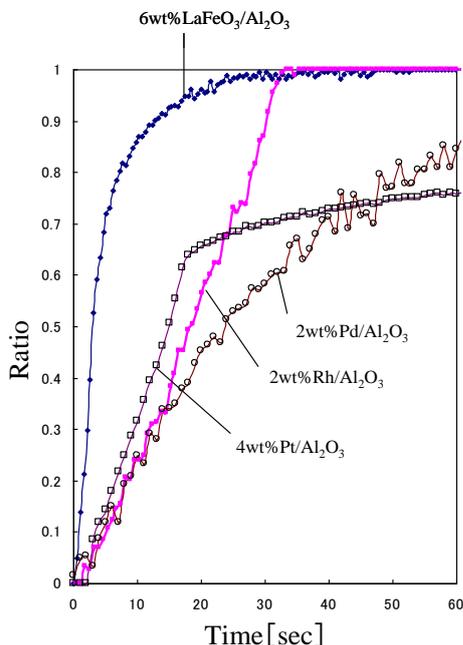


図6 各試料におけるリニアコンビネーション  
フィッティング解析結果  
(500°Cで30分O<sub>2</sub>接触後を1、30分CO接触後  
を0とする)

### 【考察】

いずれの貴金属も CO→O<sub>2</sub> 切り替えた直後は吸光度の割合がリニアに変化するが、その後は変化が遅くなる。O<sub>2</sub> ガスのバルクへの拡散の違いが影響していると思われる。今回貴金属の mol 数を合わせた実験を行ったが、分散度は Pt と Rh はほぼ等しいが Pd はそれら二つと大きく異なっている（【分散度測定】参照）。次項の実験により貴金属分散度が高いほうが、CO→O<sub>2</sub> 切り替え後の X 線吸光度の変化が速くなることを確認した。したがって元素の酸化還元特性を比較する際には分散度も考慮する必要がある。

### 【分散度が異なるときの吸光度の変化とガス変化の対応】

分散度が異なる試料を使って、DXAFS による吸光度の変化とガス反応性は対応しているかを確認した。図 7 は Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における O<sub>2</sub>→CO 切り替え時の時間変化を示す。上は DXAFS 結果で下は Q-Mass における CO の変化を示す。分散度が高い 1wt%Pd の方が変化が速いがそれに対応して、Q-Mass では CO 検出が遅い。これは分散度が高い方が Pd の氧化物と CO の反応が速いため未反応の CO の検出量が少ないことを示す。

この Q-Mass による結果は分散度によって反応性が異なる事を支持している。

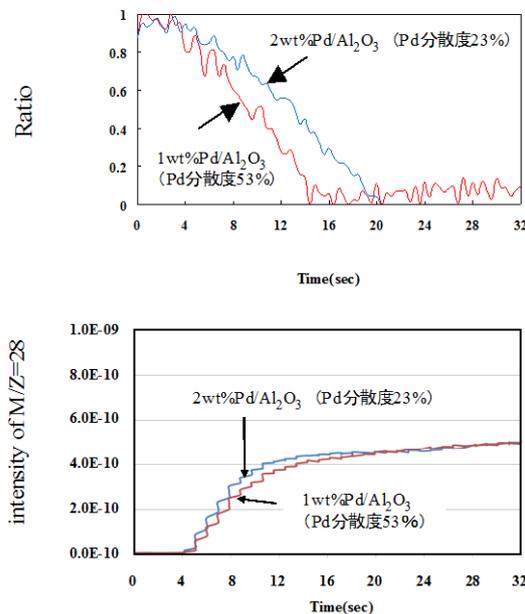


図7 CO導入時のDXAFSとQ-Massの変化  
(上) DXAFS  
(下) Q-Mass

## 4. まとめ:

### 【目的・目標に対する結論】

目的は酸化還元雰囲気下での貴金属および貴金属代替材料の電子状態の変化を把握する事であった。これに対する結論は、貴金属触媒 (Pt/アルミナ、Pd/アルミナ、Rh/アルミナ) と LaFeO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については把握できたが LaFeO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> では把握できなかった。また目標は、貴金属および貴金属代替材料の変化を定量化する事であった。これに対する結論は、貴金属触媒 (Pt/アルミナ、Pd/アルミナ、Rh/アルミナ) と LaFeO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については構造の変化 (たとえば PdO から Pd の変化) として定量化できなかったが、X 線吸光度の相対的な変化として電子状態を定量化できた。

一方で今回もっとも調べたい LaFeO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> では担体の X 線吸収が大きく、DXAFS では計測困難であると判断した。しかし、担体の X 線吸収の影響を受けない測定手法 (蛍光 X 線法など) を活用して Fe の状態変化を検出することができれば開発指針として使用できると思われる。

### 参考文献

[1] H. Tanaka *et. al.*, J. Mizuki, Catalysis Today 117

(2006) 321.

[2] Y. Nagai *et. al.*, Catalysis Today 145 (2009) 279.

[3] S. Sartipi *et. al.*, Applied Catalysis B 83 (2008) 214.