

排ガス浄化触媒の *in situ* 時分割 XAFS 解析の現状と展望

堂前 和彦 ((株) 豊田中央研究所)

自動車用排ガス浄化触媒では触媒活性種として Pt, Rh または Pd 等の貴金属が利用されているが、これらの貴金属は希少資源であり、高価でもあることから有効利用が期待されている。Pt や Rh は金属状態で触媒活性が高いとされているが、触媒の使用環境はエンジンの運転条件により絶えず変化しており、実際の使用環境下での貴金属の酸化状態やそれと触媒活性の相関は明らかではない。また、触媒の劣化要因として、初期では微粒子である貴金属の粒成長や貴金属と酸化物担体の反応による活性低下がある。これらの状態変化を調べていくには、*in situ* 時分割での観測が不可欠であり、我々は XAFS 測定が最適な手法であると考え、Dispersive XAFS 法を中心に触媒中の貴金属状態の実時間解析を行っている。

Rh 触媒の過渡反応解析

貴金属触媒の多くは金属状態において高い触媒活性が発現するといわれている。排ガス浄化触媒の使用雰囲気はエンジンの運転条件によって酸化雰囲気から還元雰囲気にまで及んでいるため、雰囲気変動に対する貴金属の追従性が触媒特性に影響すると予想される。Rh/アルミナ触媒中の Rh 還元速度を Dispersive-XAFS を用いて評価した。実験は KEK-PF との共同研究として、PF-AR NW2 で行った。還元速度を酸化ガス(20% O₂)から還元ガス(3% H₂)に切替えた直後の Rh 状態変化より求めた(図 1)。この結果より、ほぼ実使用条件となる 400°C 以上の温度では 1 秒以下で Rh は還元されることが推察された。

Pt の再分散現象解析

排ガス浄化触媒の主な劣化要因のひとつとして貴金属微粒子の粒成長がある。従来、一旦粒成長してしまった貴金属粒子を車載状態のまま再微粒子化することはできないと考えられていた。我々はセリア系担体上の Pt 粒子が酸化雰囲気中で微粒子化(再分散)することを見出し、その動的変化を時分割 XAFS 法により観察した。重元素中の微量元素の測定なので、透過法による測定は困難と考え Dispersive XAFS 法を蛍光分析に適用した Turbo XAFS 法による測定を ESRF ID-24 にて実施した。XAFS による Pt 粒子径評価法は配位数から求める方法が一般的であるが、我々は、酸化/還元雰囲気での Pt L₃ 吸収端の white-line 高さの差が粒子径に相関していることを見出し、これを用いて粒子径の実時間変化を調べた(図 2)。エ

ンジン排気を模擬して酸化ガスと還元ガスを交互に試料に流通させながら、white-line の変化を見た。その結果、平均 7nm 程度の Pt 粒子が約 3nm まで分散することが確認できた。

排ガス浄化触媒に対する XAFS 測定の目的は、基礎的な反応解析よりも排ガス浄化システムとしての評価にある。そのため、実験条件として重要視されることは触媒としての反応条件であり、例えば触媒反応の空間速度を合わせるために触媒試料の量を XAFS 測定の最適値より大幅に少ない条件で測定を行ったりする必要がある。一方で、時間分解能に関してはサブ秒(~100msec)レベルが必要とされる程度で、上記の実験でも 0.2 秒から 2 秒間隔でスペクトル測定をしている。

今後の期待

現状では秒レベルの時間分解 XAFS 測定は Dispersive XAFS 法が主に用いられているが、担持触媒のように粉体試料に対しては試料の不均一性がネックとなって高度な解析に耐えうるスペクトルの取得が難しい。また、ガス切替を有する in situ 測定システムはセットアップに多大な労力を有する上、十分な再現性を得ることが難しいという問題点もある。我々のように適正条件から大きくずれた試料を測定するには、通常(continuous)の XAFS 測定が高速にできることが望まれる。また、ガス反応を含む in situ 測定に対してはフレキシブルなガス供給システムが常設されていることが必要になると考えられる。

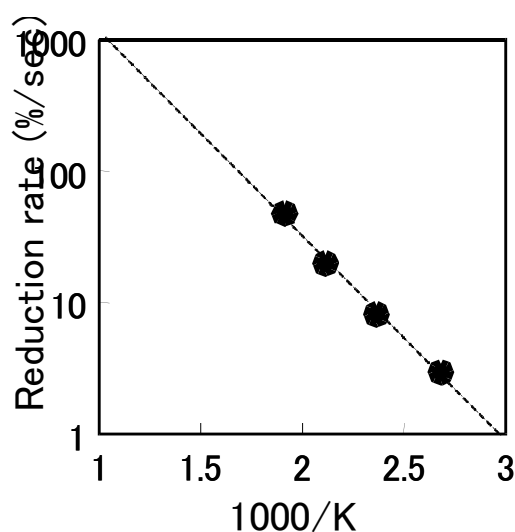


図 1 Rh/アルミナ触媒中の Rh の還元速度に関するアーレニウスプロット。

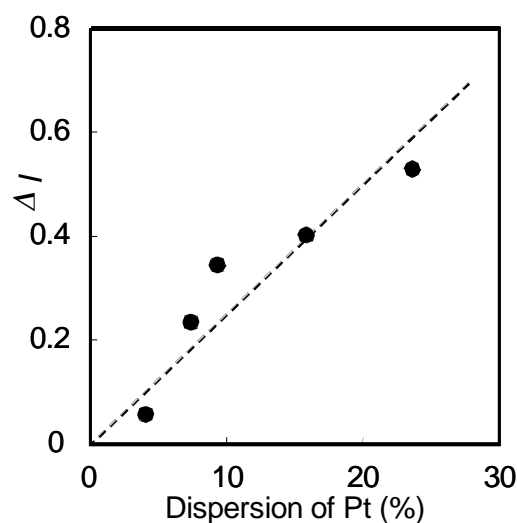


図 2 Pt/セリア系触媒の CO パルス吸着法で測定した Pt 粒子径と ΔI (Pt L3 吸収端の酸化/還元雰囲気での white-line 高さの差)