

排ガス触媒のオペランド解析

～SPring-8の専用ビームラインで実現したこと～

堂前和彦*

1. はじめに

我々は単独の民間企業としては初めてSPring-8に専用ビームライン(BL33XU；豊田ビームライン)を建設し、広く自動車に関連する各種材料の解析に利用している。本稿では、専用ビームラインを持つに至った経緯とビームラインの特徴を述べた後、専用ビームラインを有することによって可能となった排ガス浄化触媒に関して解析事例を紹介したい。

排ガス浄化触媒は自動車のエンジンから排出される有害成分、すなわち窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)および未燃の炭化水素(HC)を無害なCO₂、H₂OおよびN₂に変換して環境に放出させる重要な役割を果たしている。現在の排ガス浄化触媒では触媒活性のほとんどをPt、PdおよびRh等の貴金属が担っており、それらの貴金属を有効に利用するために比表面積の大きな酸化物担体上に高分散に貴金属ナノ粒子を担持している。排ガス浄化触媒はエンジン近くの排気管に設置されているため、運転条件によっては1000℃ぐらいの高温になることもある。触媒開発での重要なことは単に高い活性を有することだけではなく、自動車が使われる期間中はその性能を維持できる耐久性を有することにある。

触媒の主な性能低下要因としては、貴金属の粒成長(シンタリング)による活性点の減少、貴金属と担体との反応による触媒機能の失活および被毒が挙げられる。このような課題に対して、以前は経験的に貴金属と担体の組合せや、貴金属の担持方法を改良することで対応してきた。我々が放射光を利用する以前は、貴金属に関する情報は主にX線回折(XRD)やX線光電子分光(XPS)から得ていたが、貴金属量が微量なこともあって詳細な解析は困難であったため、SPring-8の利用が可能になった直後からX線吸収微細構造(XAFS)を用いた触媒の状態・局所構造解析を進めてきた。XAFS法は元素別の化学状態と局所構造に関する情報が得られる上に*in situ*測定が容易なことから、触媒の分析には大変適した手法である。XAFSの利用によって、貴金属と担体との相互作用や貴金属の粒成長抑制に関する知見が得ら

れるようになった⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。この頃の触媒開発では、活性低下を抑制することにより初期の活性を維持させることに主眼が置かれており、粒成長の抑制による貴金属使用量の低減を進めることが可能であった。しかし、更なる貴金属量の低減や貴金属を使わない卑金属系触媒を実現するためには、触媒の状態・構造解析だけでは不十分で、触媒活性種の状態に加えてガスの反応メカニズムも同時に解析する必要が出てきた。このように両者を同時に評価する手法は、近年「オペランド」解析と呼ばれており、今後は触媒の評価法として不可欠な手法になると考えられる。しかしながら、排ガス浄化触媒の触媒特性を評価するためには実験室の評価装置と同等の設備が必要であり、通常の放射光施設では実施が非常に困難であった。そのため、我々は排ガス浄化触媒のオペランド解析を実現するため、SPring-8に専用ビームラインを建設した。

2. 触媒のオペランド解析と豊田ビームライン

XAFS法は触媒以外の多くの材料に対しても非常に有用な分析手法であり、我々も放射光利用の初期から各種材料の解析に利用してきた[ゴムメタル、二次電池]。そのため、専用ビームラインを建設するにあたり、排ガス触媒以外の材料に対しても汎用的に利用できるXAFS測定を主体とする構成を検討した。排ガス浄化触媒のオペランド測定を実現する上で重要となる機能は、触媒評価システムに加えて、化学状態変化をリアルタイムに観察できる時分割測定機能が挙げられる。以上のことから、建設するビームラインには高速なXAFS測定を実現するための強力なX線源と高速掃引できる分光器、および複数の混合ガスの供給と高速なガス反応解析システムを有するビームラインを計画した。X線源にはXAFS測定に必要なエネルギーバンド幅を持つ強力なX線源として、SPring-8で初めてとなるテーパアンジュレーターを導入した。分光器は液体窒素冷却したシリコンのチャンネルカット結晶をサーボモーターで直接駆動することにより、分光結晶を高速回転振動させることのできるコンパクト分光器を新規に開発した(図1)⁽⁶⁾。最高で50Hzの回転振動が可能

* 株式会社豊田中央研究所 分析・計測研究部ナノ解析研究室；室長(〒480-1192 長久手市横道41-1)
Operando Analysis of Exhaust Catalysts with Contracted Beamline in SPring-8; Kazuhiko Dohmae (TOYOTA Central R&D Labs., INC., Nagakute)
Keywords: *xafs* (*x-ray absorption fine structure*), *automotive exhaust catalyst*, *synchrotron radiation*, *operando analysis*
2013年8月12日受理[doi:10.2320/materia.52.563]

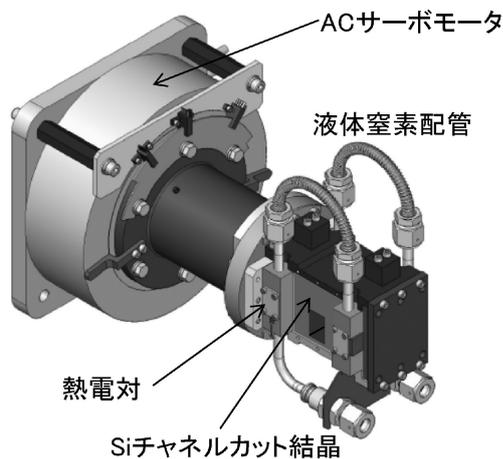


図1 結晶ホルダーおよび結晶回転機構.

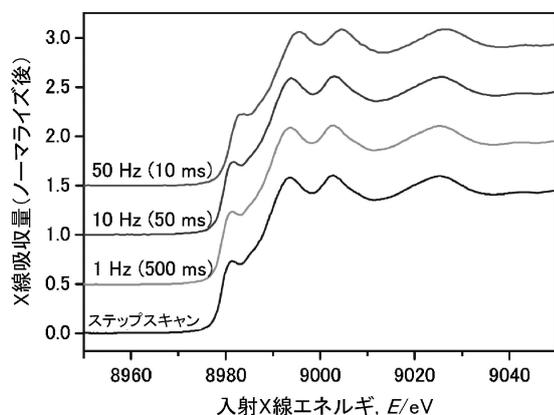


図2 スキャン時間を変えて取得したCuK吸収端のXANESスペクトル. 試料は6 μ m厚のCuフォイル. 比較としてステップスキャンで取得したスペクトルを示す.

であり、測定には往復で利用できるため最短では10ミリ秒毎にスペクトル取得を行うことができる(図2)。高速なXAFS測定手法としては、この他に湾曲結晶を用いたエネルギー分散XAFS法がある。我々はこの手法も何度か利用したが、触媒粉末試料のような不均一試料や蛍光XAFS測定および高精度なEXAFSスペクトル測定には適していないことから、従来手法の改良型となる上記方法を選択した。

排ガス触媒用のガス反応解析システムを実現するには有毒ガスを含む多数のガスを必要とするため、SPring-8リング棟の外部に専用の実験棟を建設し、ガスボンベや高速ガス反応解析システムを常設した。さらに、オペランド測定を効率的に実行するためにはXAFS測定と触媒評価システムの連動が不可欠であり、そのため、高速XAFS測定システムおよびガス反応解析システム共に自動化と両者が連動してデータ取得できるシステムを開発した(図3)。これによって触媒の前処理を含む複雑な触媒解析シーケンスを全自動で実施することが可能となっている。

3. 触媒のオペランド解析

(1) Pt触媒のNO-CO反応解析⁽⁷⁾

多くのガソリンエンジン車で使用されている三元触媒は、

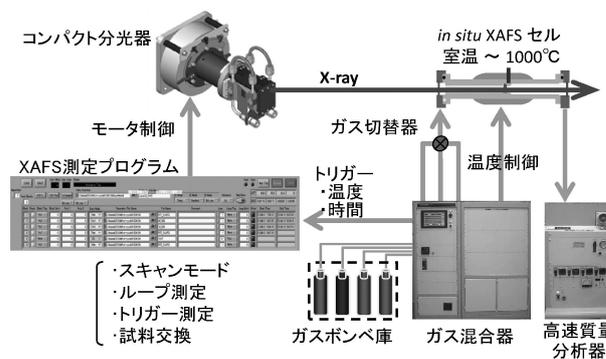


図3 排ガス触媒オペランドXAFS測定システムの構成.

排ガスに含まれる有害成分であるCO、NO_xおよびHCを人体にとって無害なCO₂、N₂およびH₂Oに転換させる機能を有している。この3成分の中で最も除去が難しいとされているNO_xに対して高活性を有することが三元触媒にとって重要な性能とされる。このNO_xに対して還元剤となるCOとの反応とPtの化学状態変化をオペランド手法により解析した。

触媒試料はアルミナ担体上にPtを1mass%担持させ、乾燥させた後に大気中500°Cで焼成した物を用いた。この粉末触媒35mgを ϕ 10mmのペレットに成形し、石英製のin situ XAFS測定セルに入れ、透過XAFS法によりPt L3吸収端のXANESスペクトルを測定した。試料はオペランド測定に入る前に500°Cで還元と酸化処理の前処理を行い、Ptをほぼ酸化状態とした後に0.4% NOと0.8% COのHe希釈混合ガス中で室温から500°Cまで10°C/分で昇温した。XAFS測定は5°C毎に行い、触媒試料を通過したガスは四重極質量分析器で約1秒毎に分析した。

図4に吸収量を正規化したPt L3 XANESスペクトルの50~500°Cでの変化を示す。昇温に伴って約11570 eVの吸収端ピークの高さが低くなっている。この吸収端ピークはPtの2pから5d軌道への遷移に対応しており、Ptが酸化されて5d軌道の電子占有率が低くなるほどピーク強度が強くなるため、Ptの酸化状態の指標となる。スペクトルの変化をよく見ると、吸収端のピークトップの変化が一樣でないこと、スペクトルの交差する部分が完全には等吸収点になっていないことから、Ptの化学状態は3状態以上であると推察された。さらに、主成分解析から状態数は3状態と推定された。初期と昇温後のスペクトルは、それぞれPtO₂(Pt⁴⁺)と金属Ptに近いことから、中間状態は2価のPtO(Pt²⁺)に近い状態と推察されたが、スペクトル形状は不明であったため、参照スペクトルを必要とせずスペクトルの成分分解ができるSelf Modeling Curve Resolution (SMCR)法を適用してPtの状態変化を調べた。図5に示すように、室温でPtO₂であった試料は昇温と共にPtOへの還元が始まり、約150°Cからは金属状態も出現していることがわかった。一方、触媒を通過したガス成分を見ると、同じく150°C付近からNOとCOが減少して、CO₂が発生していた。

以上の結果から、Pt表面の状態変化とガス反応は次のように推察された(図6)⁽¹⁾。室温から150°CまではPtO₂表面にCOが吸着して一部の白金はPtOまで還元されるが、CO(も

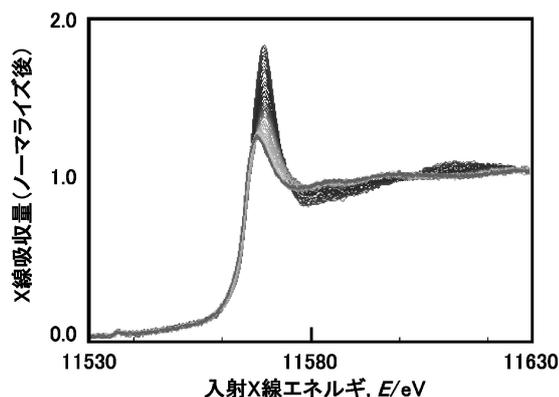


図4 Pt L3吸収端のXANESスペクトルの昇温による変化. 試料はアルミナ担体にPtを1mass%担持した粉末触媒. 0.4%NO+0.8%CO/He 雰囲気中で, 50°Cから500°Cまで10°C/分で昇温. 10°C毎にXANES測定.

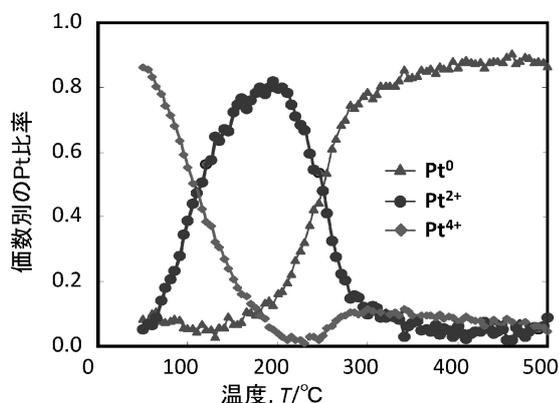


図5 Pt L3 XANES スペクトルをSMCR法により分離して求めた酸化状態別のPt割合変化の温度依存性.

しくはCO₂)の脱離は生じないためNOに対しての触媒作用は進行しない⁽²⁾, 150°C以上ではCO₂の脱離が始まることで, NOの吸着およびCOとの反応が進行し, 同時に白金は金属状態まで還元が進む. このように, 活性種の化学状態と触媒活性を同時に評価することにより, これまでブラックボックスであった触媒反応を推察することが可能となった. さらに, これらの情報の蓄積によって理想的な触媒のあるべき姿が明確になり, 開発における改良指針を得ることが可能となった.

(2) Cu/CeO₂触媒によるNO還元反応のオペランド解析⁽⁸⁾

先に述べたように現在の排ガス浄化触媒の主な活性種はPt等の貴金属であるが, 資源供給の安定性や高価格といった観点から, 貴金属を使わずに卑金属だけを用いる触媒の実現が望まれている. 卑金属系触媒で特に困難とされている反応がNOの還元である. NOを還元するためには, 活性種表面にNOが一旦, 解離吸着した後にN₂, O₂として脱離する必要があるとされている. しかし, 卑金属の場合は解離した酸素との反応性が高く, 酸素が脱離しないため触媒反応がそれ以上進行しないと考えられている. 卑金属表面から酸素を脱離させるためには強い還元雰囲気や高温が必要とされる

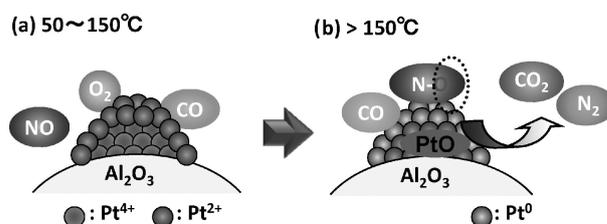


図6 Pt粒子表面でのガス反応とPtの状態変化のイメージ. (a) COがPt表面に融着し最表面のPtは還元される (b) Pt表面でCOとNOが反応しCO₂とN₂が生成・脱離する

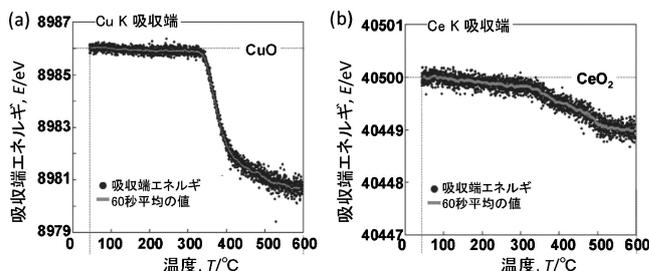


図7 定常雰囲気昇温中の吸収端エネルギー変化の温度依存性. (a) Cu K吸収端 (b) Ce K吸収端

が, 我々はセリウムの価数変化を利用することにより, より低温での酸素脱離の可能性を検討した. 酸化セリウムは周りの酸化/還元雰囲気変動に対してセリウムが4価と3価の価数変化を生じることによって酸素を吸放出する機能を有しており, 三元触媒中で酸素吸放出材として添加されている. この酸化セリウムを担体して卑金属上の酸素を酸化セリウムに吸収させることで, 卑金属の還元性すなわちNO分解活性向上を期待した.

触媒試料にはCeO₂に6mass%のCuを担持したものを用いた. X線回折のピーク幅より, Cuの平均粒子径は約14nmであった. 前処理として20%酸素中500°Cで酸化処理によりCuを酸化(CuO)させた後, 次に述べる2つの反応ガス雰囲気下で室温から600°Cまでの昇温オペランド測定を行った⁽¹⁾. 0.4% O₂, 0.65% CO, 0.15% NO, 0.1% C₃H₆, He希釈混合ガスの定常雰囲気⁽²⁾, 0.8% O₂, 0.65% CO, 0.15% NO, 0.1% C₃H₆, He希釈混合ガスとここから酸素を除いた雰囲気を30秒毎に交互に繰り返す変動雰囲気である. 変動雰囲気の時間平均した酸素量は定常雰囲気と同じである. XAFS測定はCu K吸収端およびCe K吸収端のそれぞれに対して行い, いずれも1秒毎にスペクトル測定を実施した.

図7に定常雰囲気条件でのCu KおよびCe K吸収端エネルギーの変化を示す. いずれも1秒毎の測定点に加えて, 60秒間の時間平均変化を実線で示してある. Cu, Ce共に約340°Cから吸収端エネルギーの低下が始まっており, 両者の還元がほぼ同時に開始していることがわかる. XANESスペクトルおよびEXAFS解析の結果から, Cuは500°Cでほぼ金属状態にまで還元されている一方で, Ceは600°Cで約13%が3価に還元されていると見積もられた. 排出ガス分析から求めたNOの転換率を図8に示す. 定常雰囲気ではCuやCeの還元開始とほぼ同じ温度からNOの転換が始まっていることから, 金属状態のCuが活性に寄与していると推定された.

