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(NOx),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ーアンジュレータ 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ネ ルカット結晶をサーボモータ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6µm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, NOx 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 NOx 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 NOx 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℃で焼成した物を用いた.この粉末触媒 35 mg を ϕ 10 mm 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℃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℃まで10℃/分で昇温した.XAFS 測定は5℃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PtL3 XANES スペクトルの 50~500℃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様でないこ 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 $PtO_2(Pt^{4+})$ 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℃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℃付近からNOと CO が減少して、 CO_2 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℃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1 mass % 担持した粉末触媒. 0.4%NO+0.8%CO/He 雰囲気中で,50℃から500℃まで10℃/ 分で昇温.10℃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の活性種は 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 N_2 , O_2 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



(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 6 mass%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 14 nm であった. 前処理として20%酸素中500℃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℃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CuKおよびCeK吸収端エネ ルギの変化を示す.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℃から吸収端エネルギ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℃でほぼ金 属状態にまで還元されている一方で,Ceは600℃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.



図8 60秒平均した NO 転換率の温度依存性. 100~150℃で転換率が負になっているのは室温で吸着した NO が脱離したため.

一方,変動雰囲気条件では,Cuおよび Ce 共に,約150℃ から還元が始まり,酸化/還元雰囲気に対応して酸化状態を 変動させながら徐々に還元が進んでいた(図9).この酸化/ 還元振動は約220℃で一旦中間的な状態で定常となり、 340℃からさらに還元反応が進行した.この現象は次のよう に推察された. すなわち, 150℃付近から Cu に接している CeO2 担体中の Ce の還元が始まり、同時に Cu の還元も促進 される. 220℃から340℃の間では,両者の接している部分 のすべての Cu と CeO2 は雰囲気に応じて酸化/還元反応を 生じている. さらに高温になると, 接していない部分の Cu や CeO₂ も還元が進む. 220℃から340℃の酸化/還元挙動が 一定になっている間の還元雰囲気では約9%のCeが3価に なっていると見積もられた. 触媒活性としての NO 転換率 を比較すると,変動雰囲気条件では定常雰囲気条件より 100℃以上低温となる約200℃から活性が立上がっている(図 8). この温度は, Cu および Ce の酸化/還元挙動が一定とな る開始温度に近い.このことは金属状態のCuまたはCeO2 の還元により生じた酸素欠陥が NO 還元活性に寄与してい ることを改めて示している.

本実験で用いた定常雰囲気と変動雰囲気は平均的なガス組 成(酸素濃度)は同じであるが、雰囲気を酸化/還元と変動さ せることにより、定常雰囲気よりも低温から活性を発現する ことを示している.このことは、雰囲気変化を用いて一時的 にでも活性を有するサイトを発生させることにより、平均的 な触媒活性を向上させ得ることを示しており、より高性能な 触媒の開発に有益な知見となった.

4. これからの触媒解析

触媒活性種の化学状態を触媒活性と同時に評価することに よって、これまでブラックボックスであった触媒の活性発現 機構を推察することが可能となった、今回紹介したような実 験を行うには、実験条件の設定において XAFS の測定より も触媒反応条件が優先されるため、XAFS 測定の強度や時 間分解能に関しては余裕を持った能力が必要とされる、さら



図 9 変動雰囲気昇温中の吸収端エネルギ変化の温度依存性.
(a) Cu K 吸収端
(b) Ce K 吸収端

に専用の高速ガス反応解析システム等も必要とされることか ら,それらの機能を有する専用ビームラインの建設は必須で あったと考えられる.しかし,前章の解析事例で示したよう に,触媒の反応機構を解明しただけで,すぐに高機能な触媒 が開発できるわけではない.特に貴金属を用いない排ガス浄 化触媒の実用化には,まだ多くの壁があると考えられる.こ れらを克服するには多くのブレークスルーが必要であり,そ のためには,担持金属と担体の相互作用の利用や排ガスの成 分コントロールなどの卑金属の活性を最大限に引き出すため のさらなる解析が必要と考えられる.

文 献

- Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda and M. Sugiura: Catal. Today, 74(2002), 225–234.
- (2) K. Dohmae, T. Nonaka and Y. Seno: Surf. Interface Anal., **37** (2005), 115–119.
- (3) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto: J. Catal., 242(2006), 103–109.
- (4) K. Dohmae, Y. Nagai, T. Tanabe, A. Suzuki, Y. Inada and M. Nomura: Surf. Interface Anal., 40(2008), 1751–1754.
- (5) Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, T. Tanabe, N. Hara, G. Guilera, S. Pascarelli, M. A. Newton, O. Kuno, H. Jiang, H. Shinjoh and S. Matsumoto: Angew. Che. Int. Ed., 47 (2008), 9303–9306.
- (6) T. Nonaka, K. Dohmae, T. Araki, Y. Hayashi, Y. Hirose, T. Uruga, H. Yamazaki, T. Mochizuki, H. Tanida and S. Goto: Rev. Sci. Instrum., 83(2012), 083112.
- (7) Y. Nagai, K. Dohmae, N. Takahashi, T. Nonaka, T. Araki, Y. Hayashi and Y. Hirose: SPring-8 Experiment Report, 2009B7002.
- (8) Y. Nagai, K. Dohmae, Y. F. Nishimura, H. Kato, H. Hirata and N. Takahashi: Phys. Chem. Chem. Phys., 15(2013), 8461– 8465.



堂前和彦