

operando XAFS による自動車排ガス浄化触媒の劣化挙動解析 *Operando* XAFS Study on Degradation Process of Automotive Catalysts

朝倉 博行^a, 細川 三郎^a, 大山 順也^b, 遠藤 慶徳^c, 南 茂和^d, 久保田 倫弘^e, 三浦 和也^f
Hiroyuki Asakura^a, Saburo Hosokawa^a, Junya Ohyama^b,
Yoshinori Endo^c, Shigekazu Minami^d, Michihiro Kubota^e, Kazuya Miura^f

^a 京都大学, ^b 熊本大学, ^c 三井金属鉱業(株), ^d ユミコア日本触媒(株),
^e ヤマハ発動機(株), ^f スズキ(株)

^a Kyoto University, ^b Kumamoto University, ^c Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.,
^d Umicore Shokubai Japan Co., Ltd. ^e Yamaha Motor Co., Ltd., ^f Suzuki Motor Corp.

自動車排ガス浄化触媒の耐久性の向上は貴金属使用量の削減に大きく寄与する。自動車排ガス浄化触媒の劣化後は特に低温時の浄化効率に大きく低下することが知られている。本研究で耐久試験前後、すなわち劣化処理前後のセリアージルコニア固溶体(CZ)担持 Pd 触媒について、ストイキ条件における昇温試験中の Ce K-edge XAFS 測定を行った。その結果、耐久試験後の試料において、CZ 担体からの酸素放出が高温にならないと起こらないことを見いだした。

キーワード： 自動車排ガス浄化触媒、XAFS、*operando*

背景と研究目的：

自動車から排出される HC や CO あるいは NO_x などの有害物質は Rh, Pd, Pt などの貴金属元素を用いた自動車排ガス浄化触媒によって、無害な CO₂, N₂, H₂O へと変換した後、大気中へと排出されている。世界的な自動車生産量の増加および排ガス規制強化により、現在では Rh, Pd, Pt の年間需要量の約半分以上が自動車排ガス浄化触媒の製造に用いられている。また、電気自動車(EV)や燃料電池自動車(FCV)などの発展が著しいものの、2050 年においても従来の内燃機関型の自動車が自動車生産量の半分以上を占めると推計されており、自動車排ガス浄化触媒の貴金属元素使用量の低減による、コスト削減および環境保全は重要な課題であり続けている。

本研究では、セリアージルコニア固溶体(CZ)担持 Pd 触媒(Pd/CZ)の劣化前後の触媒活性の変化と Pd 種および CZ の酸化還元挙動を明らかにすることで、触媒劣化において、何が変化し、そのためにどのようなメカニズムで触媒浄化効率が低下しているかについて検討した。特に実機耐久試験による触媒劣化を理解することで、耐久性向上のための知見を得ることを目的としている。

1000 度の高温で実機耐久試験を行った Pd/CZ では Pd 種の凝集と共に CZ 単体の構造の変化が予想される。既に耐久試験後のいくつかの実用触媒について、昇温試験時の Pd K-edge XAFS 測定あるいは *ex situ* 条件での CZ の Zr K-edge XAFS 測定を実施し、いわゆるライトオフ性能と触媒の状態変化の検討を進めている。一方で、CZ の変化あるいは耐久試験後に実際の昇温条件で CZ の挙動がどのように変化しているかについての知見は不十分であった。そこで、耐久試験前後の Pd/CZ についてストイキ条件における昇温反応を行いながら、Ce K-edge XAFS 測定を行い、触媒の劣化が Ce の酸化還元に及ぼす影響について検討した。

実験：

BL14B2 にて、Si(311)の二結晶分光器を用い、透過法により Ce K-edge XAFS 測定を行った。持ち込んだ SUS 製加熱セルに耐久試験前後の Pd/CZ を導入し、1% O₂/He 気流下、500°C で 30 分間前処理を行った。一旦、室温付近まで放冷してから、NO 1000 ppm, CO 1000 ppm, C₃H₆ 250 ppm, O₂ 1000 ppm (ストイキ条件) の模擬排ガスを 100 mL/min で流通させながら 4°C/min で昇温反応を行った。出口ガスをマイクロガスクロマトグラフ、四重極型質量分析計、NO_x メータで分析しながら、Ce K-edge XAFS を 3 分おき程度の間隔で繰り返し測定した。

結果および考察：

耐久処理前の Pd/CZ の三元反応条件、昇温反応中における Ce K-edge XAFS スペクトルの変化

を図 1 に示す。Ce K-edge XAFS スペクトルは自然幅の影響でブロードな構造を示すが、吸収端直後を拡大すると、わずかではあるが確かに吸収の減少が見られる。これは図 2 に示す耐久処理後の試料についても同様である。

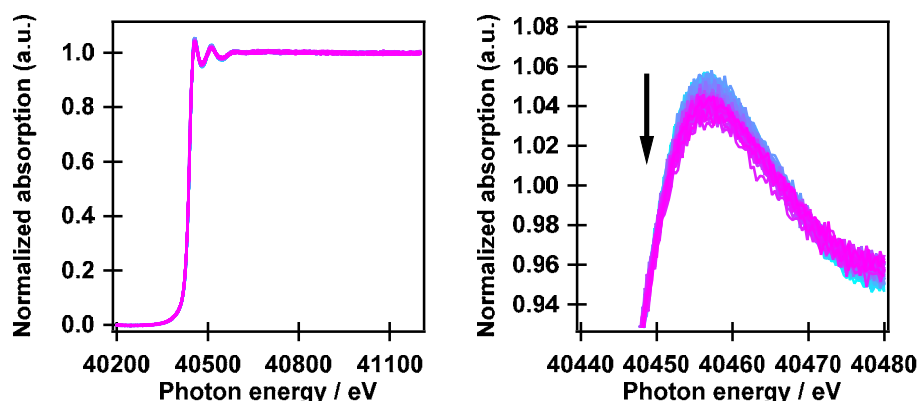


図 1 耐久処理前の Pd/CZ の三元反応条件、昇温反応中における Ce K-edge XAFS スペクトルの変化 (左: XAFS スペクトル全体、右: 吸収端直後の拡大図)

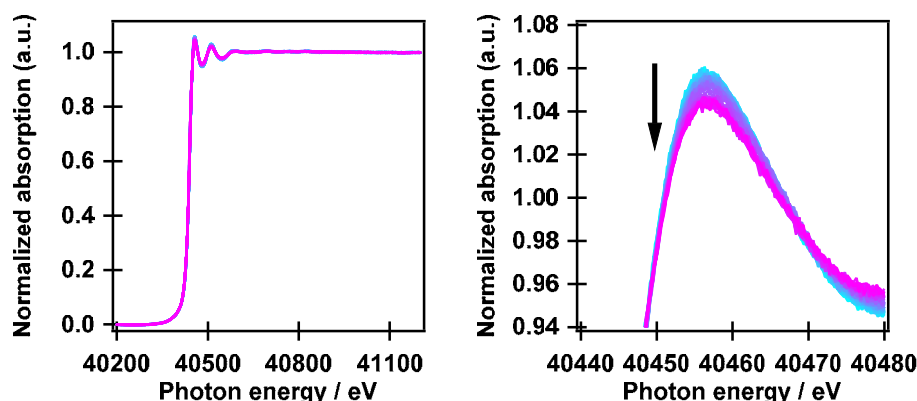


図 2 耐久処理後の Pd/CZ の三元反応条件、昇温反応中における Ce K-edge XAFS スペクトルの変化 (左: XAFS スペクトル全体、右: 吸収端直後の拡大図)

これらのスペクトル変化を Ce^{4+} から Ce^{3+} への還元に伴うものと予想し、 Ce^{4+} および Ce^{3+} の代表として CeO_2 および CePO_4 の XANES スペクトルの線形結合で Ce^{3+} への還元の程度を評価した結果を図 3 に示す。耐久処理前(Fresh)では、 240°C 付近から還元が進行しているのに対して、耐久処理後(Aged)では、 300°C 付近から還元が進行していることがわかる。すなわち、耐久試験により、CZ 担体からの酸素放出が遅くなっており、このことは耐久試験後の触媒の浄化効率が高温にならないと高くないことに関係していると考えられる。しかし、その反応機構はまだ不明確であり今後一層の検討が必要である。

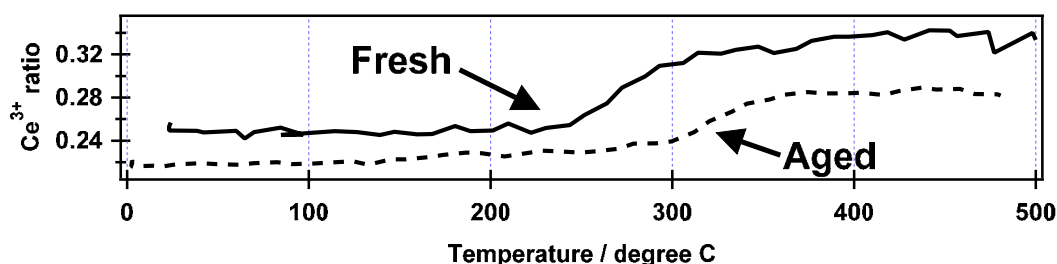


図 3 耐久処理前後の Pd/CZ の三元反応条件、昇温反応中における Ce^{3+} 比率の変化