

Operando XAFS による耐久劣化前後の自動車排ガス浄化触媒の 昇温反応挙動解析

Operando XAFS Study on Automotive Catalysts Before/after Accelerated Aging Test

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

^a 京都大学, ^b 三井金属鉱業(株), ^c ユミコア日本触媒(株), ^d ヤマハ発動機(株), ^e スズキ(株)
^a Kyoto University, ^b Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.,
^c Umicore Shokubai Japan Co., Ltd. ^d Yamaha Motor Co., Ltd., ^e Suzuki Motor Corp.

自動車触媒に搭載されている貴金属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。そのため、実触媒の劣化因子を捉えることは重要な課題である。そこで、本研究課題では、Pdの凝集もしくはCeO₂-ZrO₂ (CZ)の劣化のいずれの因子が低温域における触媒活性の低下に大きな影響を与えているかを検討した。具体的には、58 nmのPd粒子を予め作成しCZに担持した触媒とlean-rich 1000°C40時間耐久を与えたCZに高分散Pd種を担持した触媒のoperando XAFS測定を行った。その結果、Pdの粒径およびCZの劣化度合いに関わらず、PdO_x種の還元温度は変化しなかった。ところが、粒径の大きなPd粒子を担持した触媒では、低温域において炭化水素の被毒が進行し、NO還元活性が低下することを明らかにした。今後は、Pd表面上での表面反応メカニズムをDRIFT-XAFS測定を用いて、詳細に検討する必要がある。

キーワード： 自動車排ガス浄化触媒, Pd K-edge, 酸素貯蔵材料

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[1]。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。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年においても内燃機関を搭載する自動車が生産量の半分以上を占めると推計されている。そのため、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。

しかしながら、実使用環境下における貴金属粒子のライトオフ機構や熱劣化機構は未解明な点が多い。そのため、低温条件下における貴金属粒子表面の反応機構や高温条件下における貴金属粒子の凝集機構を明らかにすることは喫緊の課題である。このような背景のもと、これまでに我々はモデルガス雰囲気下におけるライトオフ時のPd種の酸化還元挙動をX線吸収分光(XAFS)法より追跡するとともに出口ガス成分の同時計測が可能なoperando XAFS測定から、実機耐久処理前後のPd/CeO₂-ZrO₂触媒上での詳細な反応メカニズムの検討を行っている。

本申請課題においては、Pdの凝集およびCeO₂-ZrO₂の劣化のどちらがどのように低温域における触媒活性の低下に大きな影響を与えているかを検討するため、加速劣化試験後のCeO₂-ZrO₂担体にPd粒子を担持した触媒と、加速劣化試験前のCeO₂-ZrO₂担体に劣化を模擬した大きなPd粒子を担持した触媒について、昇温条件における触媒活性とPdの酸化状態の関係を明らかにする。

実験：

Operando XAFS測定はBL14B2にて測定を行った。測定を行った試料は2.0 wt% Pd/CeO₂-ZrO₂(CZ)触媒の耐久処理前の触媒(Pd/CZ_Fresh)と実機耐久後の触媒(Pd/CZ_SLR900)を用いた。実機耐久処理後の触媒は、エンジンダイナモ(E/D)上にてストイキ(Stoich.)/燃料カット：リーン(Lean)/リッチ(Rich)雰囲気複合サイクル(SLR)耐久を900°Cで行ったものを使用した。さらに、

モデル触媒に対する測定も行った。使用したモデル触媒は、58 nm の Pd 粒子を予め作成し CZ に担持した触媒(aged-Pd/fresh_CZ)と lean-rich 1000°C 40 時間耐久を与えた CZ に高分散 Pd 種を担持した触媒(fresh-Pd/aged-CZ)である。

触媒は 1% O₂/He 中 500°C で前処理を施した。その後、He で希釈した反応ガス(C₃H₆, 250 ppm; CO, 1000 ppm; NO, 1000 ppm; O₂, 700–1550 ppm)を流速 100 mL min⁻¹ で触媒(200 mg)に流通させ、出口ガスをオンラインガス分析計 (マイクロ GC・Q-Mass・NOx メーター) により分析した。

結果および考察：

図 1 に各種触媒のライトオフ時における Pd 種の還元挙動および N₂ および N₂O 生成挙動を示す。なお、図 1(a)に示している Pd 種の還元挙動は、ライトオフ前の状態を基準とした Pd の還元割合のため、金属 Pd の存在量を示しているものではない。各種触媒の Pd の還元挙動から Pd 粒径および CZ の劣化度合いに関わらず、Pd の還元開始温度はほぼ同じであることが認められた。また、N₂ 生成開始温度の指標として N₂ 生成割合が 20%に達したときの温度(T₂₀)を各種触媒で比較したところ、T₂₀ 値も触媒の種類と関連性はなく、ほぼ同じ温度を示した。これらの結果は、いずれの触媒も PdO_x 種が一部還元されることで N₂ が生成し始めていることを示している。

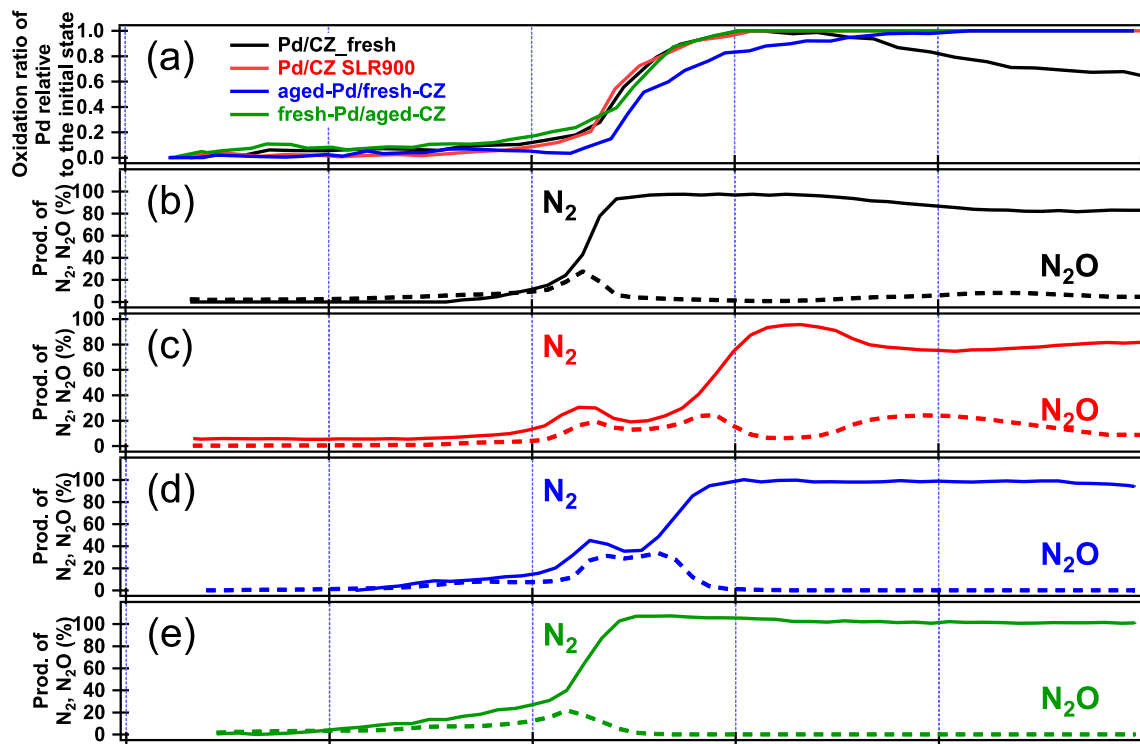


図1 各種触媒の Pd の還元挙動 (a) と N₂ および N₂O 生成挙動 (b–e)

(b) Pd/CZ_Fresh [Pd 粒径:22 nm], (c) Pd/CZ_SLR900 [Pd 粒径:78 nm], (d) aged-Pd/fresh-CZ [Pd 粒径:58 nm], (e) fresh-Pd/aged-CZ [Pd 粒径:7.4 nm]

Pd が肥大化した Pd/CZ_SLR900 と粒径の大きな Pd 種を担持した aged-Pd/fresh_CZ では、N₂ 生成が一時的に停滞する温度域が存在した。この停滞期において、C₃H₆ の酸化反応も同時に停滞していたため、粒径の大きな Pd 粒子の金属表面では NO 還元より優先的に HC 被毒が進行しているものと考えられる。fresh-Pd/aged-CZ 触媒において N₂ 生成の停滞期が観察されないことから、HC 被毒による NO 浄化効率の低下は主に Pd 粒径に強く依存しているものと思われる。これらの実験事実から、Pd 粒径や CZ の状態は PdO_x 種の還元温度とは無関係であり、大きな粒径を持つ Pd 粒子の金属表面では HC 被毒による反応阻害が顕著に起きることを明かにした。

今後の課題

今後は、Pd 金属表面上での表面反応メカニズムの更なる解釈に対して、DRIFT-XAFS 測定の実施も必要であると考えている。

参考文献：

[1] J. Kašper, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today*, **77**, 419 (2003).