

Pd系自動車排ガス浄化触媒の Operando XAFS による動的挙動観察 Operando XAFS Study on Dynamic Behavior of Pd-based Automotive Catalysts

細川 三郎^a, 朝倉 博行^a, 三浦 和也^b, 木俣 文和^b, 西川 丞^c, 後藤 秀和^c, 岩品 克哉^c,
遠藤 慶徳^c, 南 茂和^d, 渡邊 諒子^e, 久保田 倫弘^e, 猪原 建彦^e
Saburo Hosokawa^a, Hiroyuki Asakura^a, Kazuya Miura^b, Fumikazu Kimata^b, Jo Nishikawa^c,
Hidekazu Goto^c, Katsuya Iwashina^c, Yoshinori Endo^c, Shigekazu Minami^d, Ryoko Watanabe^e,
Michihiro Kubota^e, Takeru Ibara^e

^a京都大学, ^bスズキ(株), ^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)
^aKyoto University, ^bSuzuki Motor Corp., ^cMitsui Mining & Smelting Co., Ltd.,
^dUmicore Shokubai S.A. ^eYamaha Motor Co., Ltd.

自動車排気ガスのモデルガスを Pd 系触媒に流通させ、酸素濃度を変動させた際の触媒活性と Pd の価数変化を検討した。Pd/Al₂O₃ 触媒において酸素過剰雰囲気(lean)から酸素不足雰囲気(rich)に酸素濃度を変動させた場合、雰囲気変動に応じて金属 Pd 種の割合が一気に増加した。一方、CeO₂-ZrO₂ 上の Pd 種の価数変動は、CeO₂-ZrO₂ の酸素貯蔵能の寄与により大きく緩慢化することを明らかにした。また、実機耐久後の Pd/CeO₂-ZrO₂ 触媒の結果から、CeO₂-ZrO₂ の還元が Pd 種の還元より優先的に進行している可能性が示唆された。

キーワード： Pd K-edge, Operando XAFS, 自動車排ガス浄化触媒

背景と研究目的：

ガソリン自動車から排出される NO, CO および炭化水素の浄化に用いられる触媒には Pd や Rh などが含まれており、貴金属元素は今や自動車に欠かせない元素である。貴金属触媒上での、有害物質(炭化水素, CO, NO)の浄化効率は、排ガス中の酸素濃度に応じて、大きく変動することが知られている[1]。しかし、実際の自動車排ガスでは、走行モード等によって酸素濃度は大きく変動しているため、助触媒として酸素貯蔵材料である CeO₂-ZrO₂ 固溶体が用いられている。Pt/CeO₂-ZrO₂ に関して、H₂-O₂ や CO-O₂ 系のような単純なガス雰囲気下での Ce および Pt の価数変動を測定した報告例は多くあるが[2, 3], Pd/CeO₂-ZrO₂ 系の報告例はあまり多くない。

一方、XAFS 測定においては、通常の実験室系の触媒反応評価装置とは異なる装置を用いるため、多くの場合、反応結果が異なり、その解釈が困難になる。本研究で使用する加熱セルはガスの擦り抜けがなく、実験室内と同じ条件で評価が可能である。また、精密ガス分析計(マイクロ GC や NOx メータ)を統合した Operando システムは出口ガス成分を 2 min 間隔で高精度に分析することが可能である。そのため、実験室と同レベルの触媒活性をリアルタイム分析しながら、XAFS による金属種の動的挙動が観察できる。ごく最近、我々は、本システムを活用することで、排気ガス浄化時における Al₂O₃ 上の Rh 種の酸化還元機構を世界で初めて明らかにすることに成功した[4]。

そこで、本研究課題では、実機耐久処理前後の CeO₂-ZrO₂ 上および Al₂O₃ 上の Pd 種の排ガス処理条件下での酸化還元挙動を Operando XAFS により評価し、触媒活性と Pd 種の電子状態との関連性を検討した。

実験：

XAFS スペクトルは BL14B2 にて測定を行った。Pd K-edge の XAFS スペクトルは、Si(311)の二結晶分光器を用い、透過法により測定を行った。Operando XAFS 測定において使用した触媒は 2.0 wt% Pd/Al₂O₃(A)・2.0 wt% Pd/CeO₂-ZrO₂(CZ)・2.0 wt% Pd/CeO₂-ZrO₂+Al₂O₃(CZ+A)触媒であり、それらの触媒は 1%O₂/He 中 500°C で前処理を施した。また、He で希釈した反応ガス(C₃H₆, 250 ppm;

CO, 1000 ppm; NO, 1000 ppm; O₂, 700–1550 ppm) を 100 mL min⁻¹ の流速で触媒 (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・NO_x メーター) により分析した。ストイキ条件下 (O₂ = 1125 ppm) で 500°C まで昇温させた後、反応温度を 500°C に固定し、酸素濃度を 700 ppm (rich) もしくは 1550 ppm (lean) に瞬時に変化させた。その際の反応挙動と Pd K-edge XANES スペクトルの動的挙動を同時測定した。

結果および考察：

図 1 に酸素濃度を化学量論条件 (O₂ = 1125 ppm) に設定した際の light-off 時における NO 転化率と Pd 金属種の割合の結果を示す。触媒は実機耐久処理前の fresh 品および 900°C で実機耐久処理した aged 品を用いて劣化処理前後の触媒活性および金属種の価数変化挙動を検討した。Fresh 触媒の活性および Pd 金属生成挙動は担体の違いによって、大きな差は見られなかった。劣化処理を施すことによって、いずれの触媒も light-off 温度が 50°C から 100°C 程度高温化した。担体の違いによる劣化挙動を比較したところ、Pd/A 触媒が最も劣化が著しく、Pd/CZ の劣化は穏やかであった。XANES スペクトルから Pd 種の還元挙動を見積もると、いずれの触媒も、反応前に酸素前処理を施しているため、PdO が主成分であった。反応温度が高温になるとともに、PdO は金属 Pd に還元された。その PdO が金属 Pd に大きく還元される温度域は、fresh 品および aged 品のいずれの触媒も類似しており、触媒活性とダイナミックな Pd 種の還元挙動に相関は見られなかった。ところが、PdO の一部が金属 Pd に還元される初期段階に着目すると、還元開始温度と NO 転化率の立ち上がり温度には相関が有るように見られた。

図 2 に Pd/A 触媒 (fresh)・Pd/CZ+A 触媒 (fresh) および Pd/CZ+A 触媒 (aged) に対する lean-rich 実験 (反応温度 500°C) の Operando 結果を示す。いずれの触媒も、500°C で 30 min 間ストイキ処理 (O₂ = 1125 ppm) 後に雰囲気を変換している。Lean (O₂ = 1550 ppm) から rich (O₂ = 700 ppm) 条件に雰囲気を变化させた際、Pd/A 触媒 (fresh) の Pd 種は急激に還元され、NO 浄化率も向上した。一方、Pd/CZ+A 触媒 (fresh) では、CZ の酸素貯蔵能により非常に穏やかに Pd 種が還元されることが明らかとなった。また Pd/A 触媒 (fresh) において rich から lean 条件に雰囲気を变化させた場合、Pd 種は一部酸化されるものの、ほぼ金属状態を維持していることが認められた。一方、その触媒活性は雰囲気変動により急激に低下した。これらの結果から、Pd/A では lean への雰囲気変化により Pd 金属表面に酸化被膜が形成し、その結果、活性劣化が生じたと考えられる。

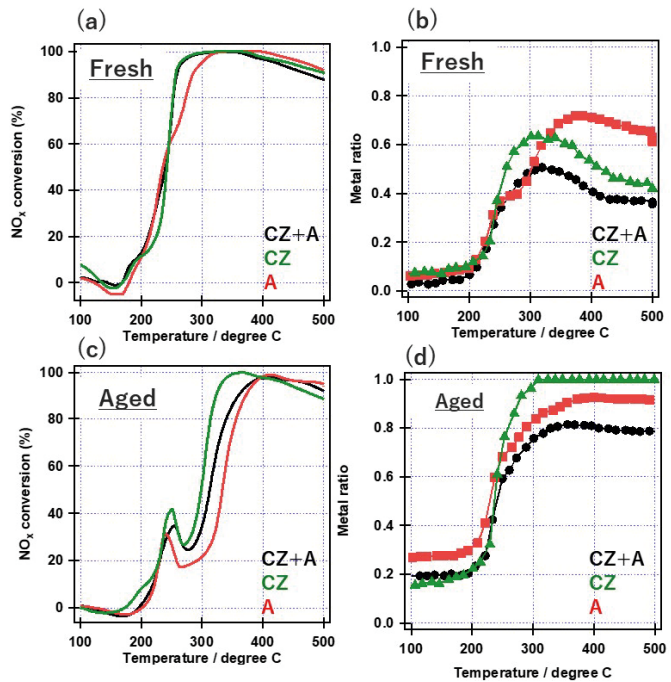


図 1 Operando XAFS 測定により得られた light off 時における (a, c) NO 還元活性と (b, d) Pd 金属割合。Pd 金属割合は、実測スペクトルを PdO および Pd 金属のスペクトルを線形結合フィッティングすることで求めた。

Pd/CZ+A (fresh) では、lean 条件に雰囲気切り替えた際も、Pd 種は穏やかに酸化されていく挙動が観察できた。さらに、Pd/CZ+A (fresh) の rich 雰囲気下における高い NO 還元活性は、lean 条件への雰囲気変動後も非常に長い時間維持していた。以上の結果は、CZ 上の Pd 種の緩慢な酸化還元挙動が、Lean 雰囲気下での高い NO 還元活性に寄与していることを示唆している。

Pd/CZ+A に関して、実機耐久後も rich から lean 雰囲気への変動時において顕著な活性劣化は観察されなかった。一方、rich 雰囲気下において、特異な還元挙動が観察できた。実機耐久処理により Pd 金属は fresh 触媒より肥大化していることが推察される。そのため、反応初期時の Pd 金属種の割合は fresh 触媒より多くなっていた。

Fresh 触媒では反応雰囲気を lean から rich 雰囲気に変化させることで Pd 種の還元が進行しているが、実機耐久後の触媒では、雰囲気変化後も、一定時間、Pd 種の金属量に変化は見られなかった。この結果は、lean から rich 雰囲気への変動において、Pd 種の還元比べ CZ の酸素放出が優先的に進行していることが考えられる。また、Pd 種の還元が進行するとともに、NO の還元活性が低下していた。

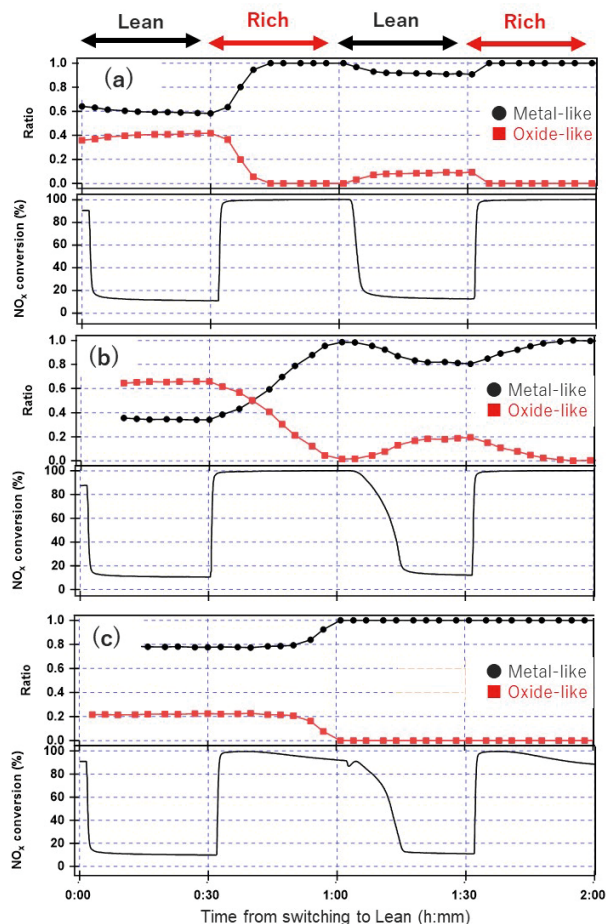


図 2 Operando XAFS 測定により得られた lean-rich 変動時における NO 還元活性と Pd 金属割合。(a) Pd/Al₂O₃(fresh), (b) Pd/CZA(fresh), (c) Pd/CZA(aged)

今後の課題

今後はこれらの結果を踏まえて、雰囲気変動時の Ce の価数変動を詳細に検討し、実作動条件下での Pd と CZ の酸化還元挙動を解明する必要がある。

参考文献：

- [1] J. Kašper, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today*, **77**, 419 (2003).
- [2] Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, T. Tanabe, N. Hara, G. Guilera, S. Pascarelli, M. Newton, O. Kuno, H. Jiamg, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9303 (2008).
- [3] T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 9253 (2007).
- [4] H. Asakura, S. Hosokawa, T. Ina, K. Kato, K. Nitta, K. Uera, T. Uruga, H. Miura, T. Shishido, J. Ohyama, A. Satsuma, K. Sato, A. Yamamoto, S. Hinokuma, H. Yoshida, M. Machida, S. Yamazoe, T. Tsukuda, K. Teramura, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 176 (2018).