

## 実機耐久処理を施した自動車排ガス浄化触媒用 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体の局所構造解析

### Analysis of Local Structure in Automotive $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Solid Solution after Actual Durability Treatment

細川 三郎<sup>a</sup>, 朝倉 博行<sup>a</sup>, 遠藤 慶徳<sup>b</sup>, 南 茂和<sup>c</sup>, 久保田 倫弘<sup>d</sup>

Saburo Hosokawa<sup>a</sup>, Hiroyuki Asakura<sup>a</sup>, Yoshinori Endo<sup>b</sup>, Shigekazu Minami<sup>c</sup>, Michihiro Kubota<sup>d</sup>

<sup>a</sup>京都大学, <sup>b</sup>三井金属鉱業(株), <sup>c</sup>ユミコア日本触媒(株), <sup>d</sup>ヤマハ発動機(株)

<sup>a</sup>Kyoto University, <sup>b</sup>Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.,

<sup>c</sup>Umicore Shokubai S.A., <sup>d</sup>Yamaha Motor Co., Ltd.

エンジンダイナモ上にて実機耐久処理を施した  $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  に対して, 各種金属種周りの局所構造を測定した. 実機耐久処理は反応ガス雰囲気をおよび温度を変化させることで行い, 耐久処理後の触媒の活性と構造の関連性について検討した.  $1000^\circ\text{C}$  以上の耐久を施した触媒においては, Pd 種の凝集が顕著に進行しており, XAFS 測定において Pd の状態と活性に明確な関連性が見られなかった. 一方, Zr K-edge EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルでは,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体の分相化が XRD 測定よりも明確に捉えることができ, 分相化の程度と触媒活性にある程度の相関があることを見出した.

キーワード: Zr K-edge, 酸素貯蔵材料, 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ガスの酸素濃度は絶えず変化しており, 酸素濃度に応じて触媒の浄化効率が大きく変動する. そのため, 浄化効率が最大となる理論空燃比 (ストイキ) 近傍に触媒表面の酸素濃度を調整する必要がある[1]. そこで, 自動車排ガス浄化触媒には助触媒として酸素貯蔵材料である  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体が使用されている.  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体は理論空燃比より燃料過剰な Rich 雰囲気下 (還元雰囲気) では酸素を放出し, 燃料不足の Lean 雰囲気下 (酸化雰囲気) では酸素を貯蔵する. そのため,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体は見かけの理論空燃比領域の拡大に大きく寄与している.

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体では, 単位格子内の Ce と Zr の分布が酸素貯蔵能に大きく関与していることが知られており[2], 単位格子内で Ce イオンが偏在したような固溶体の場合, 良好な酸素貯蔵能を示さない. 一方, Ce イオンと Zr イオンが均一に分散した  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体の酸素吸蔵・放出の際に起きている結晶構造変化では, カチオンサイトはほぼ維持した状態で酸素イオンの出し入れが行なわれていることが知られている[3]. 均一固溶型  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  では, 螢石構造の  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  とパイロクロア構造の  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の間でトポタクティック転移が起きており, このような転移が起きる際に  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体は優れた酸素貯蔵能を示す. Nagai らは,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  の空気雰囲気下での熱的な構造変化を XAFS により同定しており, Ce 周りおよび Zr 周りの秩序性と酸素吸蔵能の関連性を明らかにしている[4].

我々は実機耐久処理の雰囲気を還元雰囲気 (Rich) や酸化雰囲気 (Lean) に変化させることで,  $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  の触媒活性の劣化度合いが大きく異なることを明らかにしている. 耐久試験後の触媒活性の劣化には, 貴金属成分の凝集の影響が大きいと考えられているが, 酸素貯蔵能の劣化も重要な要因であると考えている. なぜなら, 実機耐久処理の雰囲気および温度が触媒活性だけでなく酸素貯蔵能にも大きく影響を及ぼしていることを認めているためである. ところが, 現状, 酸素貯蔵能の低下の要因は明らかでない. そこで, 本研究では, 高温 Rich 雰囲気下や高温 Lean 雰囲気下のような様々な環境で実機耐久処理を施した  $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  の XAFS 測定を行い, Ce 種および Zr 種の局所構造と担持 Pd 種の電子状態ならびに凝集状態の関連性を明らかにする. それらの情報とエンジン台上で評価した触媒活性との関連性を検討し, 触媒劣化挙動に対する  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  の寄与を明確にする.

## 実験：

XAFS スペクトルは BL14B2 にて測定を行った。Pd, Zr および Ce 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。測定を行った試料は、2.0 wt% Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (CZ) 触媒であり、それらの触媒は各種条件で実機耐久処理を施した。実機耐久条件として、エンジンダイナモ (E/D) 上にてエンジン排気ガスを用いた熱耐久を施した。耐久温度は、1000°C と 1100°C とした。E/D では実使用の熱劣化を模擬したストイキ (Stoich.) / 燃料カット：リーン (Lean) / リッチ (Rich) 雰囲気複合サイクル (SLR) 耐久を行った。さらに、Rich および Lean 雰囲気下での定常耐久を行った試料も測定した。

## 結果および考察：

各実機耐久触媒について、シャーシダイナモ (C/D) 上での排ガス浄化性能の評価を行った。図 1 には、エンジン始動時の 40 秒から 200 秒間の NO<sub>x</sub> 浄化率を示しており、本結果は低温域での触媒活性の指標と見なすことが出来る。1000°C 耐久触媒において、Rich 耐久処理を施した触媒の活性が、SLR 耐久触媒および Lean 耐久触媒のものより低かった。また、1100°C 耐久により、耐久雰囲気に関わらず、いずれの触媒活性も大きく低下することが認められた。

これらの触媒活性と構造について検討した。XRD パターンから、実機耐久処理を施した触媒では、Pd 金属に由来するピークが認められた (図 2)。耐久処理により、Pd 金属は凝集していることを示唆しており、Pd K-edge EXAFS 振動のフーリエ変換後のスペクトルからはいずれの触媒においても大きな違いは見られなかった。CZ に由来する XRD パターンを比較したところ、1000°C 耐久したものでは、雰囲気に関わらず同様の XRD パターンが認められた。ところが、1100°C 耐久処理を Rich および Lean 雰囲気下で施すことで、ZrO<sub>2</sub> に由来するピークが明確に確認され、相分離が進行していた。また、SLR 耐久後の触媒は極めて結晶性が高く、相分離の程度は他の耐久条件に比べて少ないものの一部 ZrO<sub>2</sub> が観察できた。これらの結果は、CZ の分相化が触媒活性の劣化の要因の一つであることを示している。

図 3 には、各種雰囲気で実機耐久処理を施した触媒の EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを示す。実機耐久条件によって、触媒活性は大きく異なっているものの、Pd K-edge および Ce K-edge のスペクトルに大きな違いは見られなかった。一方、Zr K-edge の第二配位圏 (3.0-4.0 Å) のピーク強度は耐久条件に応じて大きく変化することが認められた。1000°C 耐久触媒の中で、最も低い触媒活性を示す Rich 処理を施した触媒が、特に、高いピーク強度を示した。高い Zr 分散性をもつ耐久処理前の Pd/CZ 触媒 (Fresh) では、Zr K-edge のピーク強度は

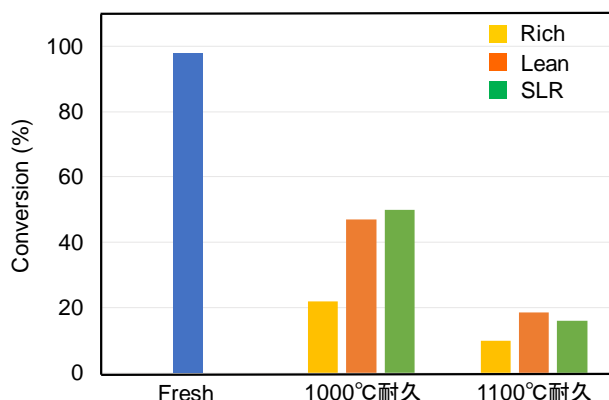


図 1. 各種実機耐久処理を施した触媒のシャーシダイナモ (C/D) 上での NO<sub>x</sub> 浄化性能。(Fresh) 耐久処理前の触媒

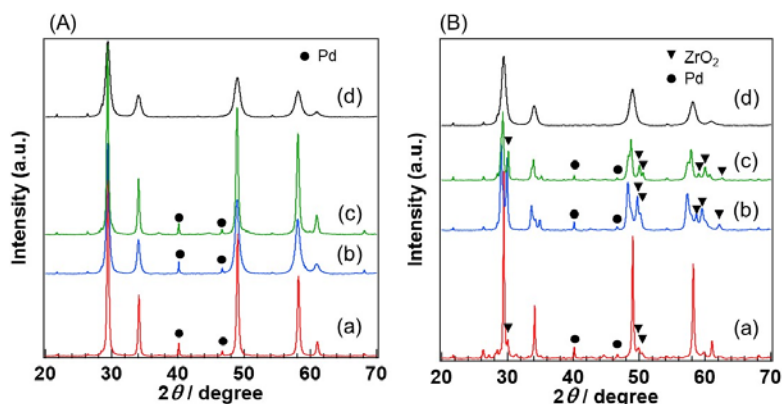


図 2. 実機耐久処理を施した触媒の XRD パターン。(A) 1000°C 耐久、(B) 1100°C 耐久、(a) SLR、(b) Lean、(c) Rich、(d) Fresh

低かった。また、1100°C 耐久を施すことで分相化が顕著に進行している触媒においては、そのピーク強度は高かった。これらの結果は、1000°C Rich 耐久後の触媒は CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体の分相化が進行し始めていることを示唆している。上述したように、1000°C 耐久触媒の XRD 測定において、CZ の明確な分相化が認められていないため、Zr K-edge XAFS 測定を利用することで

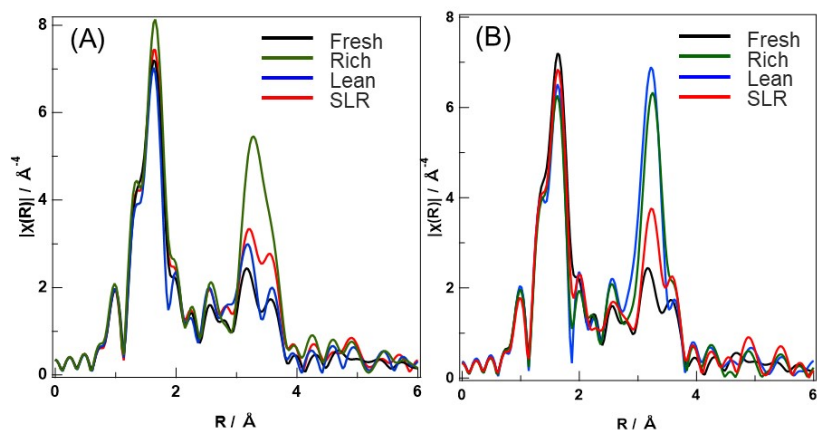


図3. 実機耐久処理を施した触媒の Zr K-edge EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトル。(A) 1000°C 耐久, (B) 1100°C 耐久

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体の構造崩壊初期段階を見極めることが出来ることを見出した。また、CZ の分相化が少しでも進行すると、触媒活性が大きく劣化することを明らかにした。

#### 今後の課題

Pd/CZ 触媒の主な活性種は Pd 粒子であると考えられるが、担体の構造変化に着目した活性劣化要因の追跡についても、今後検討する必要があることが、本研究により明らかとなった。

#### 参考文献：

- [1] J. Kašper, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today*, **77**, 419 (2003).
- [2] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, *Catal. Today*, **74**, 225 (2002).
- [3] S. Achary, S. Sali, N. Kulkarni, P. Krishana, A. Shinde, A. TYagi, *Chem. Mater.*, **21**, 5848 (2009).
- [4] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, *Top. Catal.*, **47**, 137 (2008).