

## In situ XAFS による実機耐久処理を施した自動車排ガス浄化触媒の酸化還元挙動観察

### In situ XAFS Study on Redox Behavior of Automotive Catalysts after Aging in a Gasoline Engine

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>, 三浦 和也<sup>e</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>, Kazuya Miura<sup>e</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>e</sup>スズキ(株)  
<sup>a</sup>Kyoto University, <sup>b</sup>Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.,  
<sup>c</sup>Umicore shokubai Japan Co., Ltd., <sup>d</sup>Yamaha Motor Co., Ltd., <sup>e</sup>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、実機耐久処理前後のPd種のredox能が活性に影響を及ぼす影響を明らかにするため、Pdの粒径や担体の異なる触媒のPd種の還元挙動について検討した。具体的には、実機耐久処理前後のPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(CZ)に対して、Pd種の還元挙動をin-situ XAFS測定により追跡した。その結果、還元速度は、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(耐久前) ≈ Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(耐久後) > Pd/CZ(耐久後) > Pd/CZ(耐久前)の序列になり、CZの酸素貯蔵能がPdのredox能に影響を及ぼしていることが明らかとなった。今後は、Pd表面上での表面反応メカニズムの解釈に基づき、Pdの還元挙動が触媒反応に及ぼす影響をより詳細に検討する予定である。

**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：

電気自動車(EV)や燃料電池自動車(FCV)の開発は目覚ましいものの、2050年においても従来の内燃機関型自動車が生産量の半分以上を占めると推計されている。内燃機関型自動車には、自動車排ガス浄化触媒の搭載は必須であり、現在、Rh, Pd, Ptの年間需要の約半分以上が本触媒の製造に用いられている。そのため、自動車排ガス浄化触媒の貴金属使用量の削減は重要な課題であり、本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と考えられる。このような背景から、貴金属種表面の反応メカニズムの解釈や貴金属の凝集などの劣化挙動の解明は、喫緊の課題である。

なお、ガソリン自動車から排出されるガスの酸素濃度は常に変動しており、触媒の浄化効率は酸素濃度に応じて大きく変化することはよく知られている[1]。そのため、自動車排ガス浄化触媒には酸素貯蔵材料であるCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体を使用されている[2]。CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>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。このような機能をもつCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体は見かけの理論空燃比領域の拡大に貢献している。これまでに様々な条件下で実機耐久処理を施した触媒のXAFS測定を行ったところ、Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒のZr周りの局所構造の変化が、劣化要因の一つであることを明らかにした。また、実機耐久処理の雰囲気を変化させることで、Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の触媒活性の劣化度合いが大きく異なることも明らかにしている。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、酸化還元を繰り返す雰囲気である自動車排ガス浄化反応ではCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の酸素貯蔵能がPd種の酸化還元に及ぼす影響も見逃すことは出来ない。

本申請課題においては、実機処理前後のPd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒およびPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の主な活性点であると考えられるPd種の酸化還元挙動について検討した。

## 実験：

実機耐久処理前後の 2 wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 2 wt% Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (CZ) の Pd K-edge XAFS 測定を BL14B2 にて行った。N<sub>2</sub> で希釈した 2% O<sub>2</sub> および 2% H<sub>2</sub> を 1000 mL min<sup>-1</sup> の流速で加熱した触媒に流通させ、その際の Pd の酸化還元挙動を追跡した。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を用いた熱耐久を施した。耐久温度は 900°C とし、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。

## 結果および考察：

Fig. 1 には、反応温度 500°C での水素処理後および酸素処理後の Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のスペクトルを示す。実機耐久後の触媒は、酸化雰囲気においても完全に PdO に酸化されておらず、一部金属 Pd が残存していることが認められた。Pd/CZ で得られた結果は、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のものと同様であった。実機耐久処理後の試料は、Pd 粒子径が肥大化しているため、全ての Pd 種が酸化されなかったものと考えられる。このような結果を受けて、ホワイトラインの位置 (24370 eV 付近) にエネルギーを固定し、酸素雰囲気から水素雰囲気に切り替えた際の X 線吸収量を測定した。

本測定では、ms オーダーで Pd の還元挙動が観察できる。Pd/CZ の場合は、吸収端前の X 線吸収量の変化が大きいため、Pd のホワイトライン位置の X 線吸収量を吸収端前の X 線吸収量で差し引くことにより、CZ 上の Pd の還元挙動を見積もった。このようにして得られた還元挙動を Fig. 2 に示す。還元速度は、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (耐久前) ≈ Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (耐久後) > Pd/CZ (耐久後) > Pd/CZ (耐久前) の序列になった。Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、極めて迅速な還元が起きており、水素の供給律速の可能性が考えられる。また、CZ の酸素貯蔵能が Pd の還元速度の緩慢化に寄与している可能性が示唆された。なお、本実験に使用した触媒の活性序列は、Pd/CZ (耐久前) ≈ Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (耐久前) > Pd/CZ (耐久後) > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (耐久後) であった。すなわち、Pd 種の還元速度と触媒活性に相関があることは一概に言えない。そのため、表面反応メカニズムを考慮した上で、Pd 種の還元挙動と触媒活性の相関を解釈する必要がある。

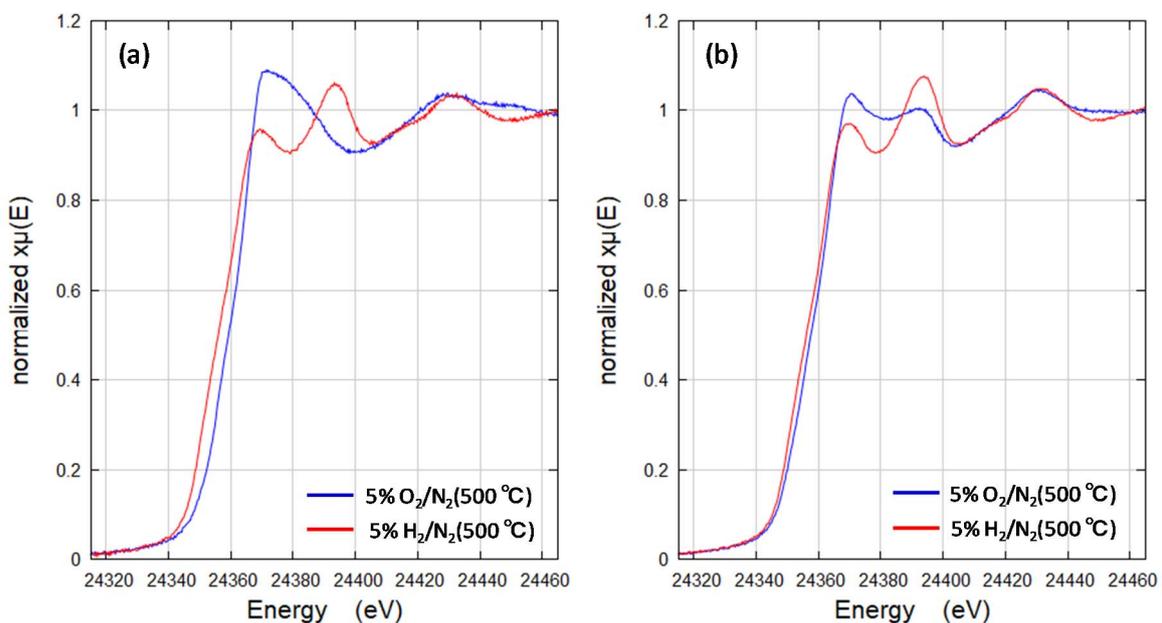


Fig. 1 500°C での水素処理後および酸素処理後の Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のスペクトル  
(a) 実機耐久処理前, (b) 実機耐久処理後

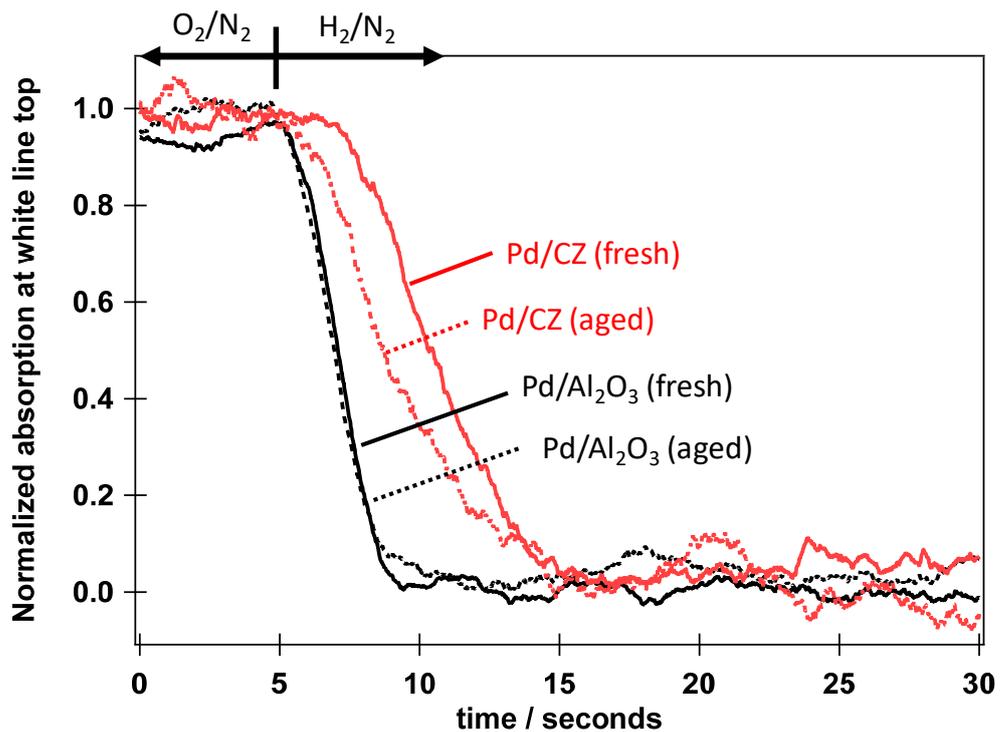


Fig. 2 酸化雰囲気から還元雰囲気への雰囲気変化に伴う Pd 種の還元挙動

#### 今後の課題

今後は、Pd 表面上での表面反応メカニズムの解釈に基づき、Pd 種の redox 能と触媒活性の相関を突き止める必要がある。

#### 参考文献：

- [1] J. Kašper, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today*, **77**, 419 (2003).
- [2] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, *Catal. Today*, **74**, 225 (2002).