

## 高温条件における Pd 化合物および Pd 系自動車排ガス浄化触媒の XAFS XAFS Measurement of Pd Metal, PdO and Pd-based automotive catalyst at High Temperature

朝倉 博行<sup>a</sup>, 細川 三郎<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>  
Hiroyuki Asakura<sup>a</sup>, Saburo Hosokawa<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過程には初期劣化および高温環境下における緩やかな劣化過程が存在すると予想される。本研究で高温環境下における触媒劣化過程について検討する上で、実際に高温条件で Pd 金属箔, PdO および Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XAFS 解析が可能か検証した。具体的にはこれらの試料を 950 度まで昇温し EXAFS に対する熱振動の影響を具体的に確かめた, また, Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も同温度における酸化還元挙動を検討した。その結果, 高温領域で EXAFS による定量的な解析が困難である一方, 高温条件においても実用触媒の XANES 領域の変化は十分観測することができることが確認された。

**キーワード：** 自動車排ガス浄化触媒, XAFS, 高温

### 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<sub>x</sub> 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 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 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。

本研究は自動車排ガス浄化触媒に利用されている貴金属種の酸化還元, 凝集などの基本的な挙動と活性との関係を理解し, 特に実機耐久試験による触媒劣化の原因を明らかにすることで, 耐久性向上のための知見を得ることを目的としている。実機耐久試験では 1000 °C 程度の超高温環境で試験を行っており, 触媒の劣化過程には初期劣化および超高温条件下における緩やかな劣化過程が存在すると予想している。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 *Operando* 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, 長期間に渡る触媒劣化については, 実際に超高温条件下における実用触媒の変化を観察するのが最も有用であると考えられる。しかし, 高温領域では熱振動の影響から EXAFS スペクトルが減衰し, 一般にその解析は困難になる。そこで, Pd 金属箔, PdO を加熱, あるいは耐久試験後の 2 wt% Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加熱後 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> を流通させた際の XAFS 測定を行い, 実試料で高温条件において, *Operando* XAFS 測定を行った際に有用な情報が得られるかどうか検証した。

### 実験：

BL14B2 にて, Si(311)の二結晶分光器を用い, 透過法により Pd K-edge XAFS 測定を行った。BL14B2 所有のガラス製加熱セルに Pd 金属箔あるいは PdO ペレットを導入し, それぞれ N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> 気流下で室温から 900 °C まで段階的に昇温し, 各温度における XAFS 測定を行った。また, 排ガス浄化活性評価試験後の 2 wt% Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を同ガラス製加熱セルに導入し, 950 °C まで N<sub>2</sub> 気流下で昇温, その後 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> を順次導入した際の XAFS 測定を行った。

**結果および考察：**

昇温による Pd 金属箔および PdO の EXAFS スペクトルおよびフーリエ変換後の EXAFS スペクトルを図 1 および図 2 に示す. 予想通り, 各ピークは昇温により著しく減衰し, 950 °C においては Pd-Pd あるいは Pd-(O)-Pd に由来するピークは極めて小さくなった. 特に, 高温時の Pd 金属箔については 1-2 Å の領域にノイズあるいは ripple が Pd-Pd の散乱ピークに比較して無視できない強さで観測されている. 実触媒の Pd は担体上に多様な状態で分散しているため, 高温領域で EXAFS から Pd 種の微細な構造変化を正確に議論するのは困難であると予想される.

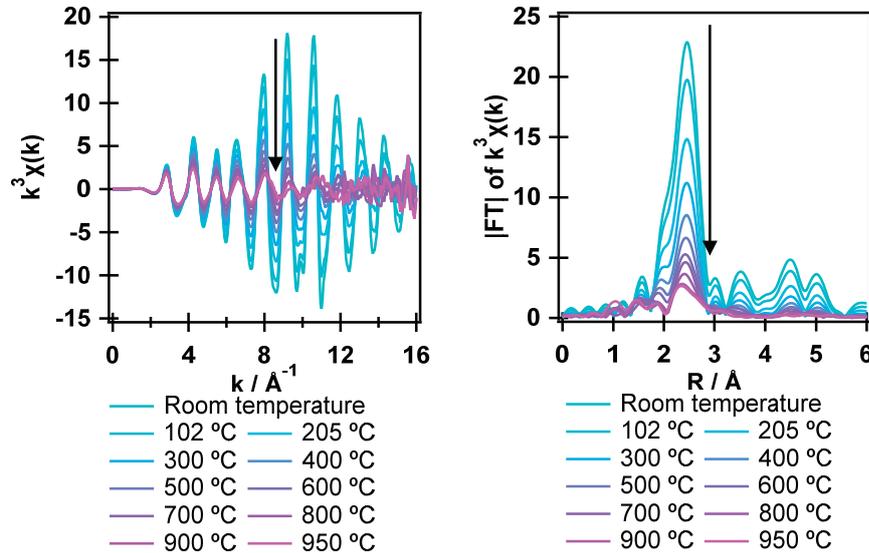


図 1 Pd 金属箔昇温時の EXAFS スペクトル(左)およびフーリエ変換後の EXAFS スペクトル(右)

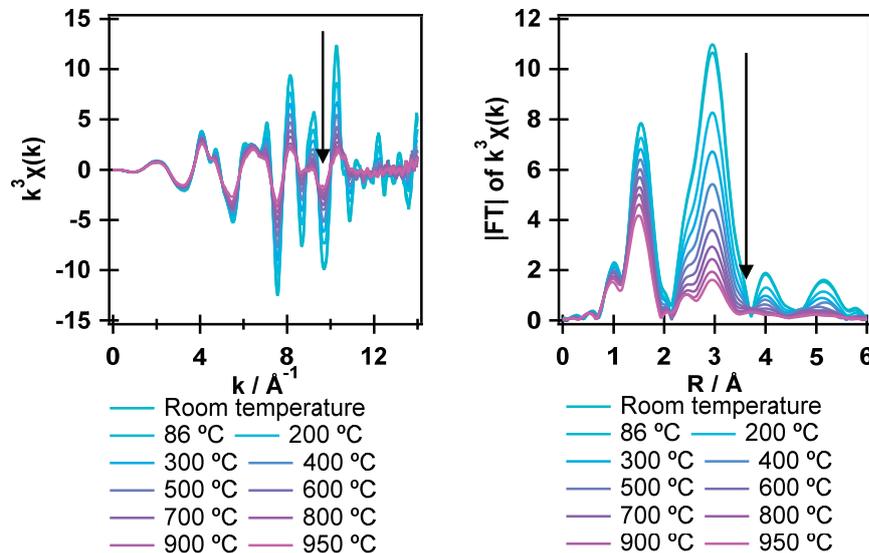


図 2 PdO 昇温時の EXAFS スペクトル(左)およびフーリエ変換後の EXAFS スペクトル(右)

図 3 に 2 wt% Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を N<sub>2</sub> 気流下で 950 °C まで昇温した後, 1% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 1% H<sub>2</sub> を順次導入した際の吸収端後の変化の大きな領域のスペクトルを示す. 酸素導入により, 24365 eV 付近の吸収量が増加したことは一部の Pd の酸化に対応していると予想される. 次に窒素が導入されると, やや還元されると共に吸収量の変化が大きくなっていることがわかる. 一般に金属粒子がナノ粒子化すると, 金属箔のようなバルク状態に比べて振動構造がなまることが知られている. 窒素の導入によって, Pd-Pd 結合の配列が相対的に規則正しくなったことを反映している可能性がある. 続いて水素を導入すると, スペクトルはほぼ酸素導入前の状態に戻った. よって, 水素導入によって, Pd の状態はほとんど元の

状態に戻ったと考えられる。今回は、高温条件で酸素および水素を導入することで Pd の酸化還元を観測しただけであるが、実触媒を用いた耐久試験と同程度の高温での変化を XAFS で追跡可能であることが確認された。

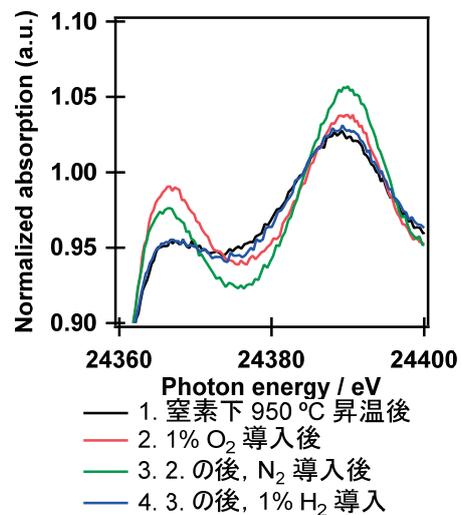


図 3 2 wt% Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 昇温時に O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> を導入した際の変化

#### 今後の課題

自動車モデル排ガスを用いた高温条件での in situ XAFS 測定により、担体の種類あるいは状態が Pd 種の酸化還元挙動にどのような影響を及ぼすか検討する。