

自動車排ガス浄化に有効な La-Al₂O₃ 担持貴金属触媒の構造解析 Structural Analysis of Precious Metal-Supported La-Al₂O₃ Catalysts Effective for Automotive Emission Control

鳥屋尾 隆^a, 清水 研一^a, 長岡 修平^b
Takashi Toyao^a, Ken-ichi Shimizu^a, Shuhei Nagaoka^b

^a北海道大学, ^bジョンソン・マッセイ・ジャパン
^a Hokkaido University, ^b Jonson Matthey Japan G.K.

自動車排ガス浄化に有効な La-Al₂O₃ 担持パラジウム触媒 (Pd/La-Al₂O₃) の構造解析を QXAFS 測定により行った。La 導入量やエージング処理温度を変化させて La-K 殻の XAFS 測定を行ったところ、高濃度の La を導入して高温でのエージング処理を行った触媒中では LaAlO₃ が形成されることが示唆された。

キーワード： XAFS、触媒化学、自動車排ガス触媒、La-Al₂O₃

背景と研究目的：

自動車の排気浄化触媒は Pt、Rh、Pd 等の貴金属を大量に使用することにより高性能化してきており、それら原料の枯渇の可能性が急激に高まっている。貴金属使用量の低減による触媒の高性能化が必須の課題である。安価な汎用元素を用いた触媒開発に関する基礎研究も数多くなされてきたが、年々厳しくなる排ガス浄化規制をクリアする真に使える高性能触媒の開発までは至っていない。そこで、貴金属触媒の能力を最大限に引き出す高機能な触媒担体の開発が重要となる。

自動車排ガス触媒用の代表的な担体として、Al₂O₃ に La を 3-5 wt% ドープした La-Al₂O₃ がある。La ドープは Al₂O₃ の安定性を向上し担体の表面積低下、担持貴金属の凝集を防ぐことは古くから知られている。La-Al₂O₃ 担体はこれらの効果が期待され、実際の自動車に搭載される実触媒担体として広く用いられてきた。La-Al₂O₃ に関する研究の大半は、このような担体の安定性向上に関するものであり、La が積極的に反応活性に影響するという報告はほとんどない。

そのような背景の中、我々の研究グループでは、La-Al₂O₃ 触媒担体に Pd を担持した触媒が高い排ガス浄化性能を有することを発見した[1]。この触媒は La がドープされていない触媒と比較して高い性能を示す。また、La の導入量を変えることで従来品である 3-5 wt% の La がドープされた触媒よりも高い NO_x 浄化性能が得られることも確認している。本実験課題では、La の局所構造解析を行うことを目的として La-K 殻の XAFS 測定を行った。

実験：

La-Al₂O₃ は γ-Al₂O₃ と La(NO₃)₃ を用いて含浸法により調整した。La 導入後の焼成は 600°C にて 2 h 行った。La-Al₂O₃ への Pd の担持は Pd(NH₃)₂(NO₂)₂ 水溶液を用いて含浸法により行った。エージング処理は、下記のようなリッチ、ストイキ、リーン条件に触媒を晒すことで行った。リッチ (3% CO, 3% H₂, 10% H₂O, and N₂ balance)、ストイキ (10% H₂O and N₂ balance)、リーン (3% O₂, 10% H₂O, and N₂ balance)。1000°C において、リッチ 180 sec、ストイキ 10 sec、リーン 180 sec、ストイキ 10 sec の間隔で合計 4 h のエージング処理を行った。

La-K 殻の QXAFS 測定は SPring-8 の産業用ビームライン BL14B2 において Si(311) 分光結晶を用いて透過法により行った。XAFS 測定用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し測定を行った。La の参照試料には、La₂O₃、LaAlO₃ を用いた。

結果および考察：

Figure 1 にエージング処理前の試料およびリファレンス化合物の La-K 殻 XAFS 測定を行った結果を示す。XANES スペクトルより調製した触媒中の La はいずれも La^{3+} として存在していることがわかった。また、La 種は Al_2O_3 担体上に高分散に存在していることが示唆された。Figure 2 にエージング処理後の試料およびリファレンス化合物の La-K 殻 XAFS 測定を行った結果を示す。高濃度 La を導入した試料 ($\text{Pd/La(30)-Al}_2\text{O}_3_{\text{aged}}$) では LaAlO_3 が形成されていることが示唆された。これらの結果は、XPS や ^{27}Al MAS-NMR、HAADF-STEM 測定の結果[1]、および類似材料に関する過去の報告[2-4]とも一致する。

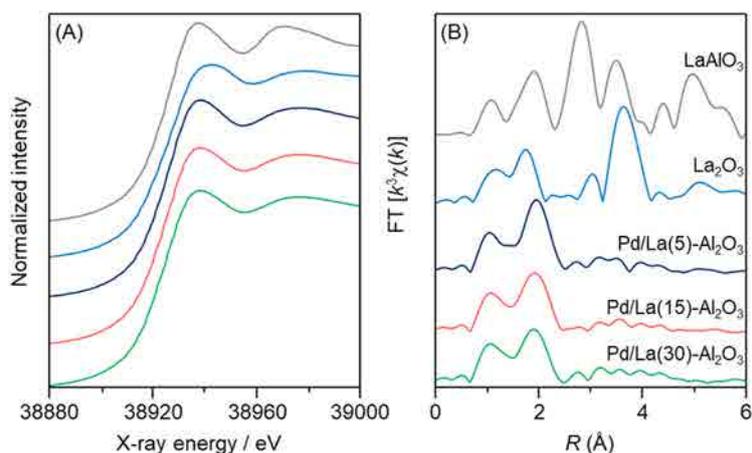


Figure 1. La K-edge (A) XANES spectra and (B) EXAFS Fourier transforms of fresh samples, LaAlO_3 and La_2O_3 as references.

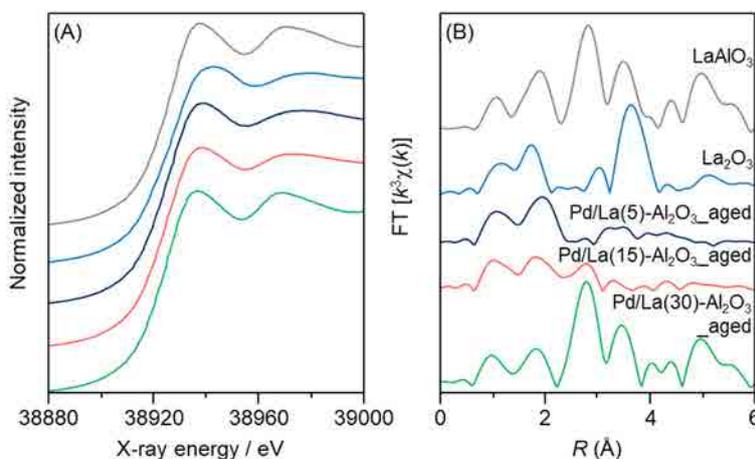


Figure 2. La K-edge (A) XANES spectra and (B) EXAFS Fourier transforms of aged samples (1000°C), LaAlO_3 and La_2O_3 as references.

今後の課題：

今回得られた知見を元に、La の反応促進効果機構の同定を行い、更に優れた排ガス触媒の設計指針に反映する。

参考文献：

- [1] T. Toyao, et al., *Chem. Lett.* **47**, 1036 (2018).
- [2] T. Yamamoto, et al., *J. Synchrotron Rad.* **8**, 634 (2001)
- [3] S. J. Smith, et al., *J. Phys. Chem. C* **119**, 25053 (2015)
- [4] G. Garbarino, et al., *Appl. Cat. B: Environ.* **200**, 458 (2017)