

自動車排ガス浄化に有効な La-Al₂O₃ 担持 Pd 触媒の *in situ* QXAFS 測定 *In situ* QXAFS Analysis for Pd-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) とモデルガスとの反応性を *in situ* XAFS 測定により調査した。La の添加は Pd の NO との反応性を向上させることが明らかとなった。

キーワード： *in situ* 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耐熱性担体として、Al₂O₃ に La を約 5 wt% 導入した La(5)/Al₂O₃ が実用化されている。La 添加は 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 添加量もその安定性を考慮して最適化されてきた。La(5)/Al₂O₃ に関する研究の大半は安定性に関するものであり、La が反応活性に影響するという報告は限られている。

我々の研究グループでは、La(5)/Al₂O₃ 担体に Pd を担持した触媒 (Pd/La(5)/Al₂O₃) が La を添加していない Pd/Al₂O₃ 触媒と比較して NO-CO 反応に対して高い触媒性能を示すことを報告した[1]。また、三元触媒反応に対する La 添加効果に着目してさらなる検討を進めたところ、従来型実用触媒 (La 導入量 = 約 5 wt%) よりも多量の La を添加した触媒 (Pd/La(15)/Al₂O₃; La = 15 wt%) が三元触媒反応において高い性能を示すことを見出した。本実験課題では、Pd/La(15)/Al₂O₃ 触媒とモデルガスとの反応性を *in situ* XAFS 測定により調査した。

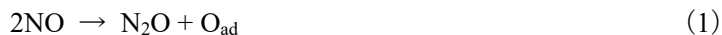
実験：

La(15)/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(15)/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。500°C で焼成後、H₂ 気流下 500°C で 0.5 h 還元を行うことで Pd/La(15)/Al₂O₃ を得た (Pd = 1 wt%)。比較触媒として La を含まない Pd/Al₂O₃ も同様の方法で調製した。

Pd-K 殻の *in situ* XAFS 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 (400 mg) は、直径 10 mm のディスク状に成型し測定を行った。出口ガスの分析にはマイクロ GC (490 Micro GC, Agilent Technologies Inc.) と質量分析装置 (BELMass, MicrotracBEL Corp.) を用いた。

結果および考察：

Pd/La(15)/Al₂O₃ に 200°C で NO を導入した際の Pd K-edge XAFS 測定結果を Fig. 1 に示す。XANES は NO 導入により高エネルギーシフトした。また EXAFS から、Pd-Pd 結合に由来するピークが減少し、Pd-O 結合に由来するピークが増加したことがわかる。NO との反応によって Pd が酸化されたことを示している。出口側ガスの分析により、その際主に N₂O が観測されたことから (Fig. 2A)、Pd 上で下記反応 (1) が起きていると考えられる。



XANES の線形結合フィッティングより、酸化された Pd 種は CO の導入により還元され、その後の NO+CO 雰囲気では大部分が Pd⁰ として存在していることが分かった。また、NO 流通下における吸収端の高エネルギーシフトは Pd/Al₂O₃ に比べて Pd/La(15)/Al₂O₃ で大きく見られたことから、Pd/La(15)/Al₂O₃ の Pd は NO により酸化されやすいことが明らかになった。以上の結果は、La の添加が Pd⁰ と NO との反応性を向上させることを示している。

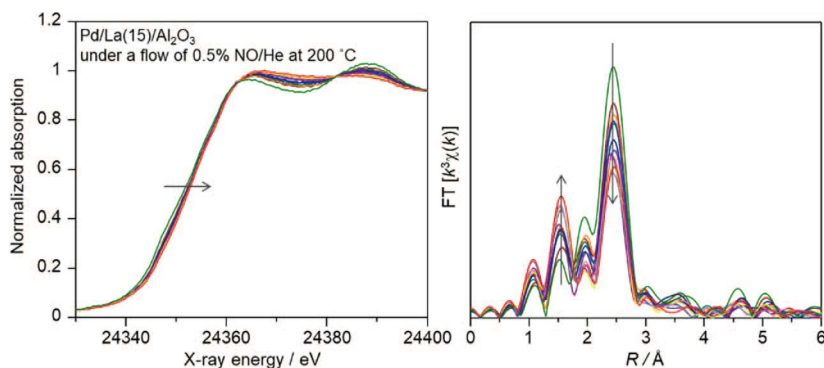


Figure 1. *In situ* Pd K-edge XANES spectra and EXAFS Fourier transforms of Pd/La(15)/Al₂O₃ performed under a flow of 0.5% NO/He (800 cm³ min⁻¹) at 200°C after the H₂ reduction at 400°C.

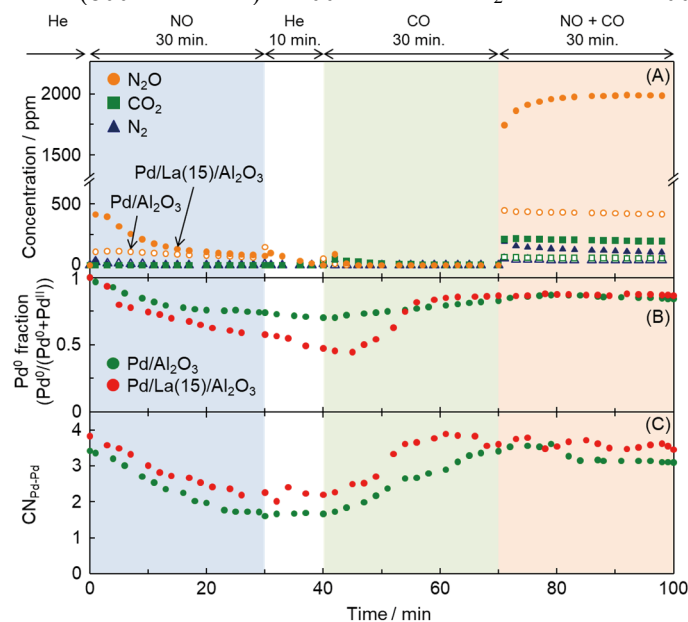


Figure 2. *In situ* Pd K-edge analysis for Pd/La(15)/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ performed at 200°C. Changes in the fraction of Pd⁰ and coordination numbers of the Pd-Pd shell (CN_{Pd-Pd}) during contact with NO, CO, and NO+CO at 200°C are given with the corresponding changes of the products concentration in the gas phase.

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さらなる同定を行い、より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).