

# 戦略活用プログラム課題利用報告書

課題番号 2005B0950 (BL19B2) 2005B0893 (BL02B2)

水素燃料機関からの排出排気物後処理材料の構造最適化

マツダ（株） 住田弘祐

## 1. 背景

世界的な地球環境保全動向から、年間の世界総生産台数が約六千万台と化石燃料消費源として多数を占める自動車の開発では、将来の燃料を現在の化石燃料から水素とする動きが進展しつつある。水素燃料電池（主に PEFC）を現在の内燃機関の代替とする考えが主流であるが、一方で、動力源が内燃機関から発電電動機関へ移行する自動車産業のテクノロジーシフトを円滑に進めるための技術の一つとして、従来の内燃機関で水素燃料を使用することが提案されている。究極的には水素—酸素反応のみでエネルギーを取り出すことのできる水素燃料だが、燃料性状やインフラなどの課題により、化石燃料からの移行期には前述のような技術で補助しながら利用環境を完成していく可能性が高い。そのような場合、内燃機関から  $H_2O$  と同時に発生した微量な環境負荷物質を処理する技術が必要になる。自動車内燃機関で水素を利用する場合、従来型の 4 サイクルエンジンでは燃焼時の微量  $NO_x$  の生成が懸念されるため、それを後処理して窒素と水などに無害化する技術を開発する必要がある。極微量な  $NO_x$ 、 $HCHO$ 、 $CO$  などを高効率で後処理するには、内燃機関の作動温度域で各被処理ガスと  $H_2$ 、 $O_2$  を選択的に吸着後、効率的な反応をする材料が必要である。さらに、そのような極微量物質の選択反応による後処理には原子単位の精度で構造を制御された材料が必要であり、高輝度放射光により局所構造を XAFS で、精密な結晶構造を X 線回折で解析をした。

## 2. 実験

試料には、水素吸放出特性があり低温から活性の高いパラジウム (Pd) を、酸素吸放出特性を有する酸化セリウム複合酸化物 ( $\text{CeMO}_4$ ; M: 複合金属) に担持した。複合金属種には、耐熱性が高く汎用性の高い Zr と高い塩基性を有する Mg を選択した。複合酸化物は、微粒化  $\text{CeO}_2$  に複合金属種の硝酸塩水溶液を混合後乾燥し、 $800^\circ\text{C}$  で大気焼成することで得た。その得られた粉末に硝酸 Pd 水溶液を含浸し、乾燥後  $500^\circ\text{C}$  大気焼成により試料粉末を作製した。試料粉末はペレット状に調整し、 $5\% \text{H}_2/\text{N}_2$  気流中  $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  で処理を行なった。

XAFS 測定は SPring-8BL19B2 で行なった。試料はディスク状に成型し、Si(111)による2結晶分光器で単色化した X 線を照射し、19 素子 SSD により PdK  $\alpha$  線を検出することで吸収強度を測定した。エネルギーキャリブレーションは Pd フォイルで行なった。得られた EXAFS の解析には REX2000 (リガク株) を使用した。

X 線回折測定は SPring-8BL02B1 で行なった。試料粉末は  $0.2\text{mm}$   $\phi$  のキャピラリーに充填し、波長  $0.68876\text{\AA}$  の単色化 X 線による後方散乱をイメージングプレート (IP) で検出した。得られた回折データは RIETAN-2000 ((独) NIMS 泉富士夫氏作製) によりリートベルト解析を行なった。

## 3. 結果と考察

図 1 に Pd/CeZrO<sub>4</sub> の Pd K 吸収端 NEXAFS を示す。処理前の Pd は酸化していると思われ、 $100^\circ\text{C}$  水素処理により  $24350\text{eV}$  付近の肩構造および  $24390\text{eV}$  の遷移ピークがあらわれ、金属状態の特徴がみられており、還元が始まっていることがわかる。 $300^\circ\text{C}$  水素処理ではそれらの特徴が顕著になり、吸収端ピークトップも処理前の  $24367\text{eV}$  から  $24365\text{eV}$  にシフトし、金属状態に還元されたことがうかがえる。EXAFS 振動をフーリエ変換した結果を図 2 に示す。処理前には  $1.5\text{\AA}$  付近に Pd-O、 $2.5\text{\AA}$  付近に Pd-Pd、 $3.0\text{\AA}$  付近に酸化パラジウム構造に起因する第 2 近接の Pd-Pd の散乱振幅ピークがみられる。 $100^\circ\text{C}$  水素処理によって Pd-O と第 2 近接 Pd-Pd ピークが減少し、 $2.5\text{\AA}$  の Pd-Pd が増大する。 $300^\circ\text{C}$  水素処理では  $2.5\text{\AA}$  の Pd-Pd がさらに増大して

いる。NEXAFS の解析結果からも 300°C水素処理では、Pd はほぼ金属状態であると推定されるため、Pd フォイルの EXAFS を基に 2.5 Å のピークを解析した結果、Pd-Pd 原子間距離 0.275 nm、配位数 10.6 であり、f. c. c. 構造の Pd 金属粒子として数 nm の粒子径で存在していると推測される。未処理と 100°C水素処理では酸化と金属状態が混在しており、単一粒子で 2 相なのか 2 相の粒子が混在しているかを特定できないため、定量的な解析には至っていないが、100°C から Pd の還元が始まり Pd0 が減少することがわかる。排ガス中に含まれる微量水素を活用し、低い温度から酸化活性を維持するためには、Pd0 量を維持する構造が望ましい。図 3 に Mg を 5mass% および 20mass% 複合化した Pd/CeO<sub>2</sub> (5%Mg, 20%Mg) の 100°C水素処理後の Pd K 吸収端 NEXAFS を示す。比較のため、前出の Pd/CeZrO<sub>4</sub> の結果も同時に示した。Pd/CeZrO<sub>4</sub> と比較して、5%Mg、20%Mg とともに 24350 eV 付近の肩構造および 24390 eV の遷移ピークがみられず、Pd が酸化状態を維持していることが示唆される。図 4 に示す同試料の EXAFS 振動をフーリエ変換した結果においても、1.5 Å 付近の Pd-O ピークが比較的高く、酸化状態を維持していることがうかがえる。しかしながら、Pd/CeZrO<sub>4</sub> にみられる 2.5 Å 付近の Pd-Pd、3.0 Å 付近の第 2 近接 Pd-Pd ピークが 5%Mg、20%Mg で変化しており、5%Mg では 2.9 Å 付近、20%Mg では 2.2 Å と 2.8 Å 付近にピークトップがシフトしている。3.0-2.8 Å のピークシフトは第 2 近接 Pd-Pd 原子間距離の違いに起因すると推測され、酸化物結晶構造の違いを反映していると考えられる。20%Mg における 2.2 Å のピークは Pd-Pd の原子間距離に起因するピークシフトにしては変化が大きいため、Pd-Mg のような構造を反映していると推定される。

次に、5%Mg において水素処理を処理前、100°C、300°C (fresh, 100, 300) とした時の X 線回折プロファイルを図 5 に示す。fresh と処理後において回折パターンに大きな違いは無く、顕著な結晶相の変化は確認されない。そこで、各プロファイルに対し、リートベルト解析を行なった。水素処理前のフィッティング結果を図 6 に示す。フィッティング結果は良好であり、複合相はほぼ単相であった。図 7 の 100°C水素処理の解析結果から Ce の占有率が減少し Mg が増加していることがわかる。前述の Pd の XAFS 解析結果から 100°C水素処理においても

Pd の酸化状態を維持しているため、酸素の Pd への移動に伴う補償を Mg の複合相への存在比率の増加で行なっていることが推論できる。しかしながら、300℃水素処理を行なうと Ce の占有率が増加し Mg が減少することが図 8 の解析結果からわかる。300℃水素処理は Pd の金属還元を引き起こすため、複合相との酸化物としての結合が無くなり、Mg 占有率の減少が起きていると考えられる。

#### 4. 結論

微量水素混合ガス中での低温活性に適した構造を見出すため、水素活性の高い Pd を酸素吸放出特性を有する Ce 複合酸化物に担持した材料の、水素処理による局所構造および結晶構造の変化を XAFS と X 線回折で調査した結果、以下のことがわかった。

(1) CeZr 複合酸化物では Pd は 100℃の水素処理で還元されるが、CeMg 複合酸化物ではほとんど還元されない。その際、複合酸化物結晶相における Mg 占有率が高くなることから、Mg により Pd の酸化状態を維持する作用が起きていると思われる。

(2) 300℃水素処理では CeZr 複合酸化物に担持された Pd は金属状態に還元される。300℃水素処理における CeMg 複合酸化物結晶相の Mg 占有率が低くなることから、CeMg 複合酸化物の Pd 酸化状態は Mg によって維持されるが、Pd の還元反応によって相互作用が減少すると考えられる。

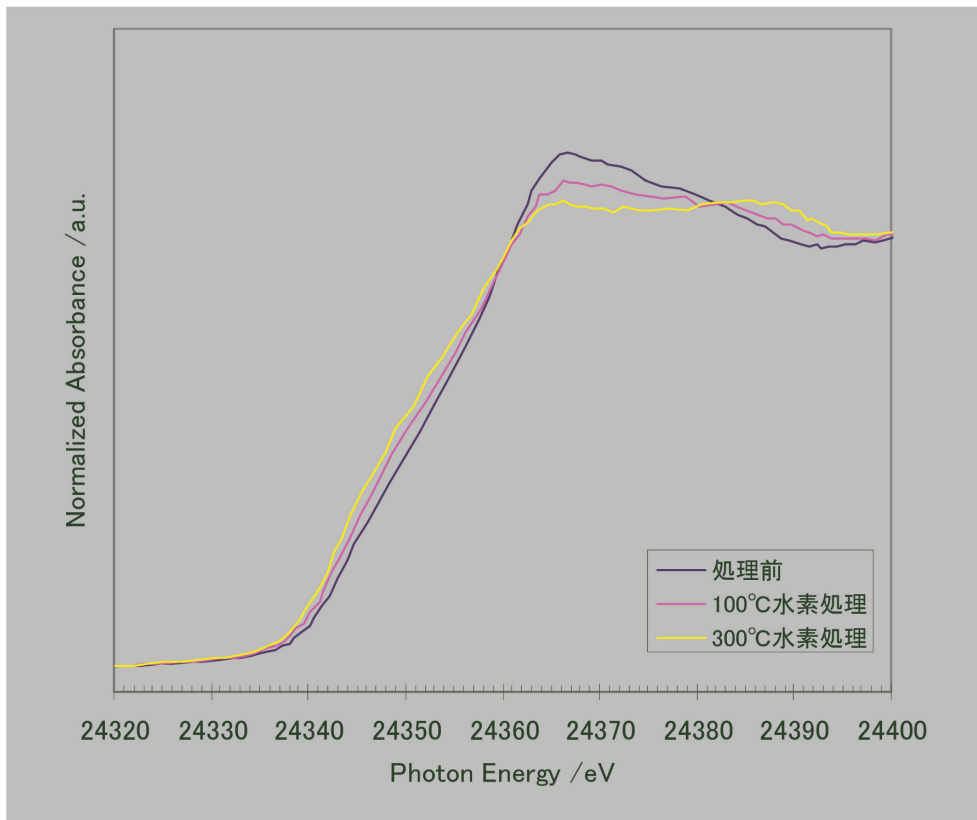


図 1. Pd/CeZrO<sub>4</sub> の Pd K 吸収端 NEXAFS

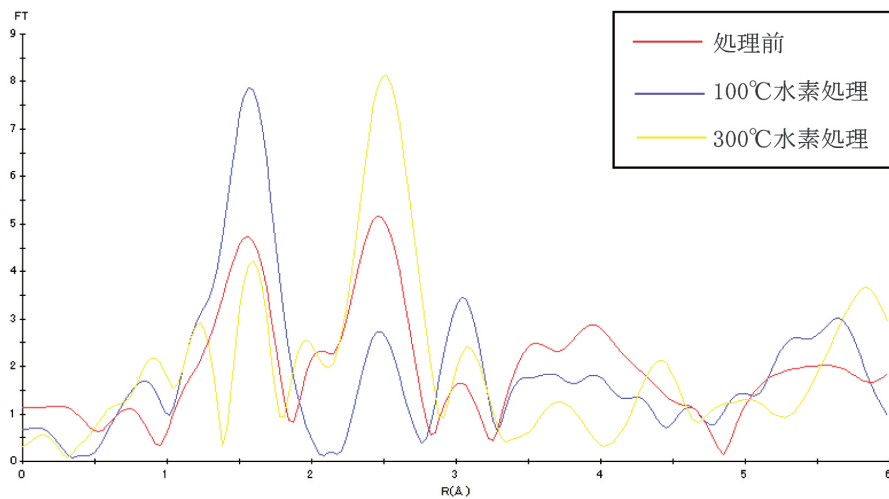


図 2. Pd/CeZrO<sub>4</sub> の EXAFS フーリエ変換スペクトル

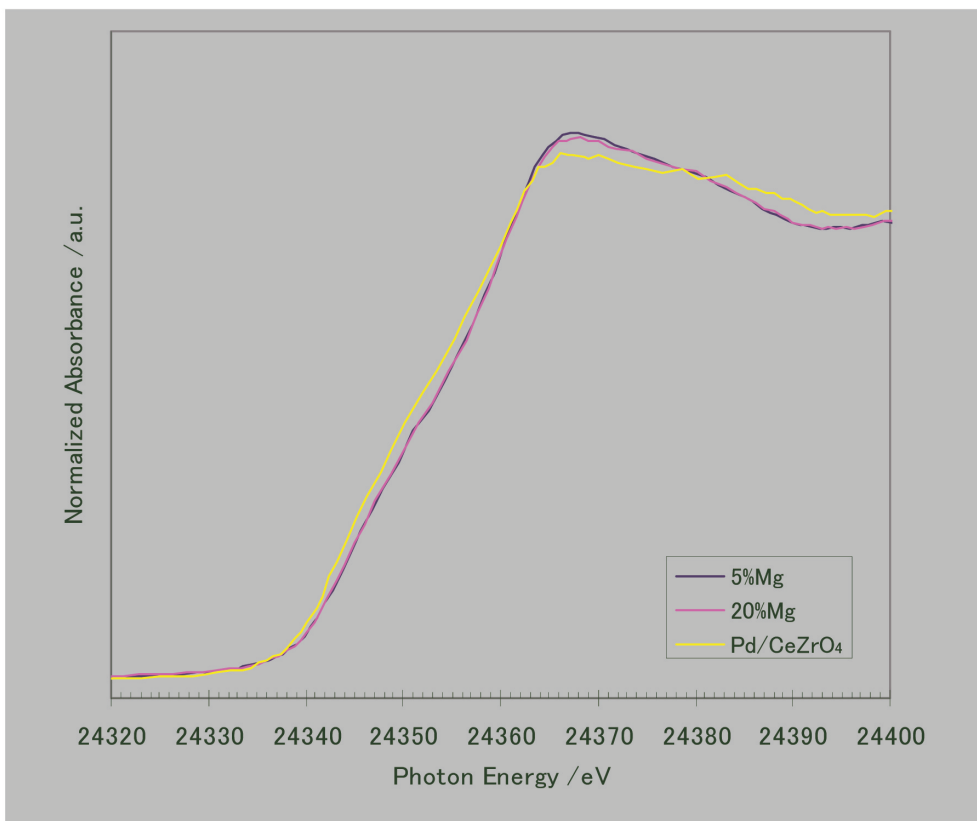


図 3. 100°C水素処理 Mg 複合化 Pd/CeO<sub>2</sub> の Pd K 吸収端 NEXAFS

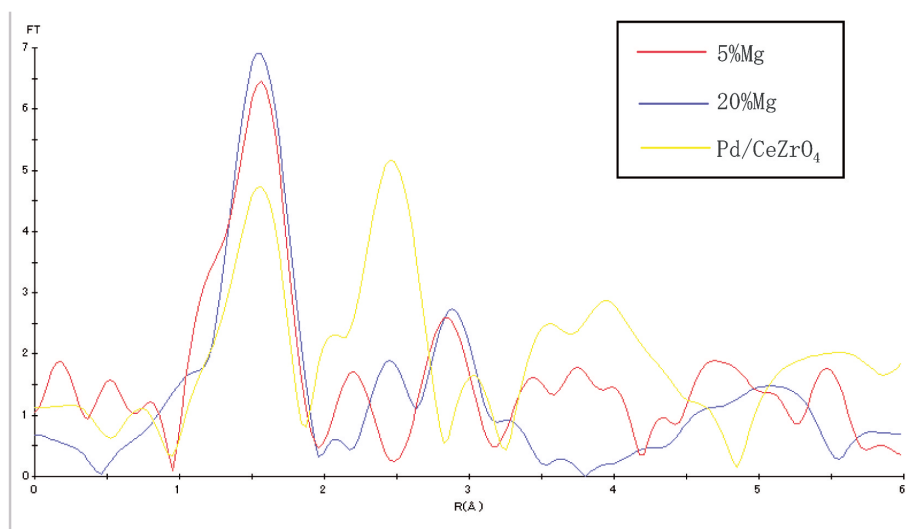


図 4. 100°C水素処理 Mg 複合化 Pd/CeO<sub>2</sub> の EXAFS フーリエ変換スペクトル

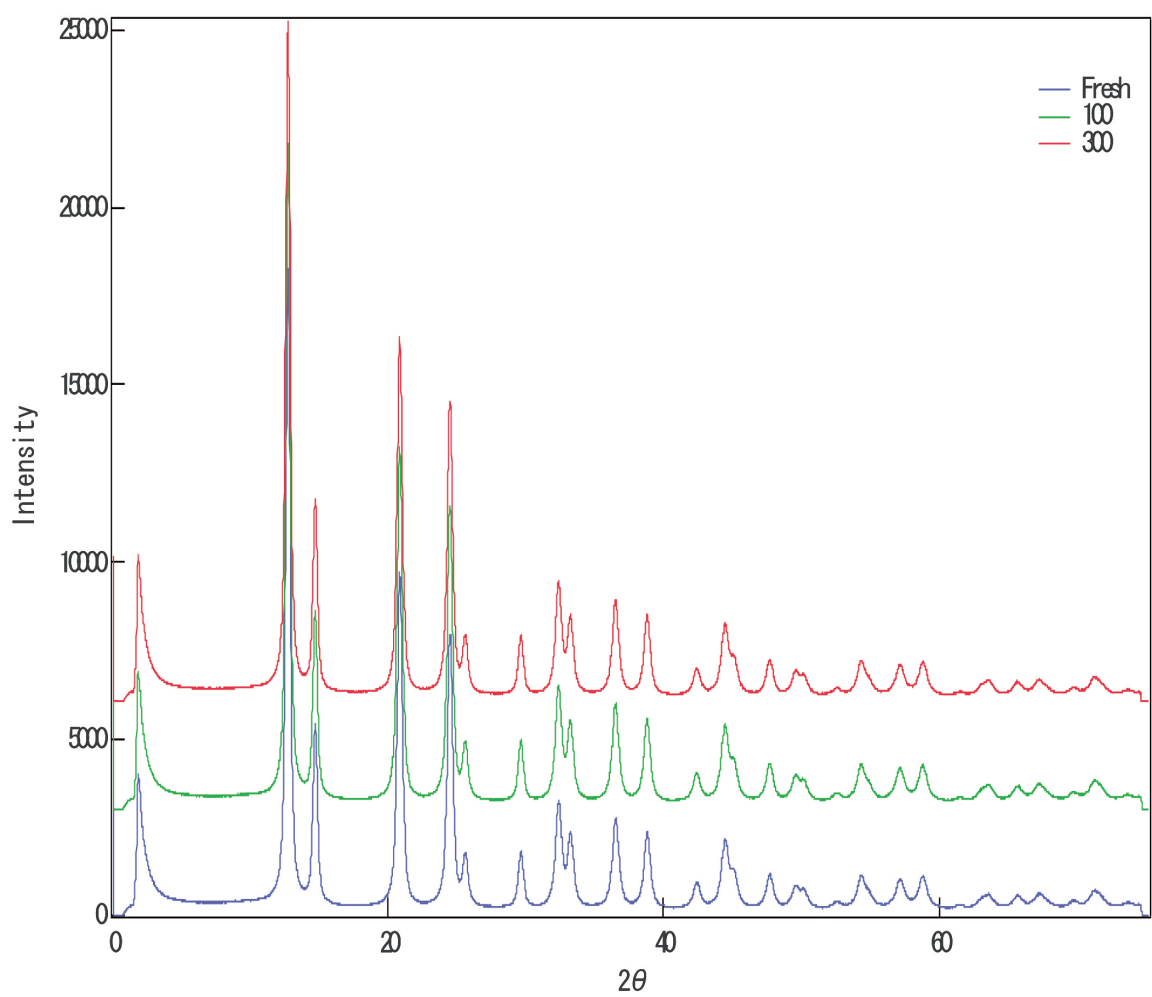
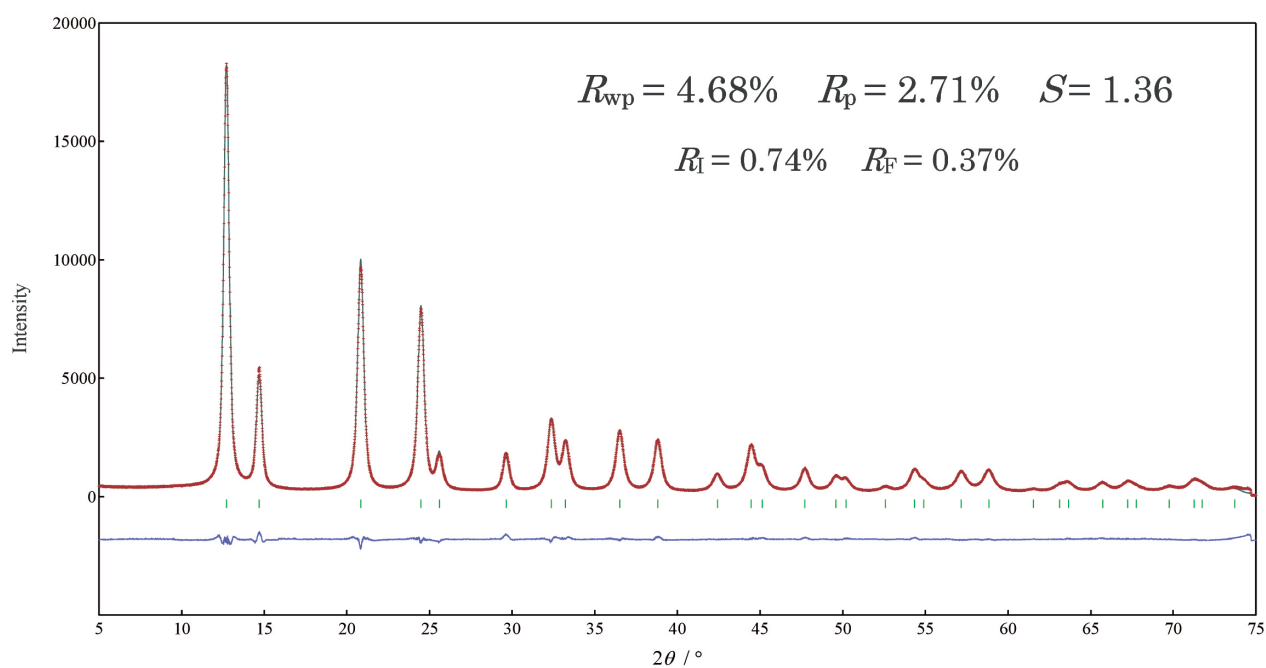


図 5. 5mass%Mg 複合化 Pd/CeO<sub>2</sub> の各水素処理における X 線回折プロファイル



$\text{Ce}_{0.8985}\text{Mg}_{0.1050}\text{O}_{1.776}$    空間群  $Fm\bar{3}m$  (VOL. A, 225)   立方晶   結晶子サイズ : 31.55 (2)nm

格子定数

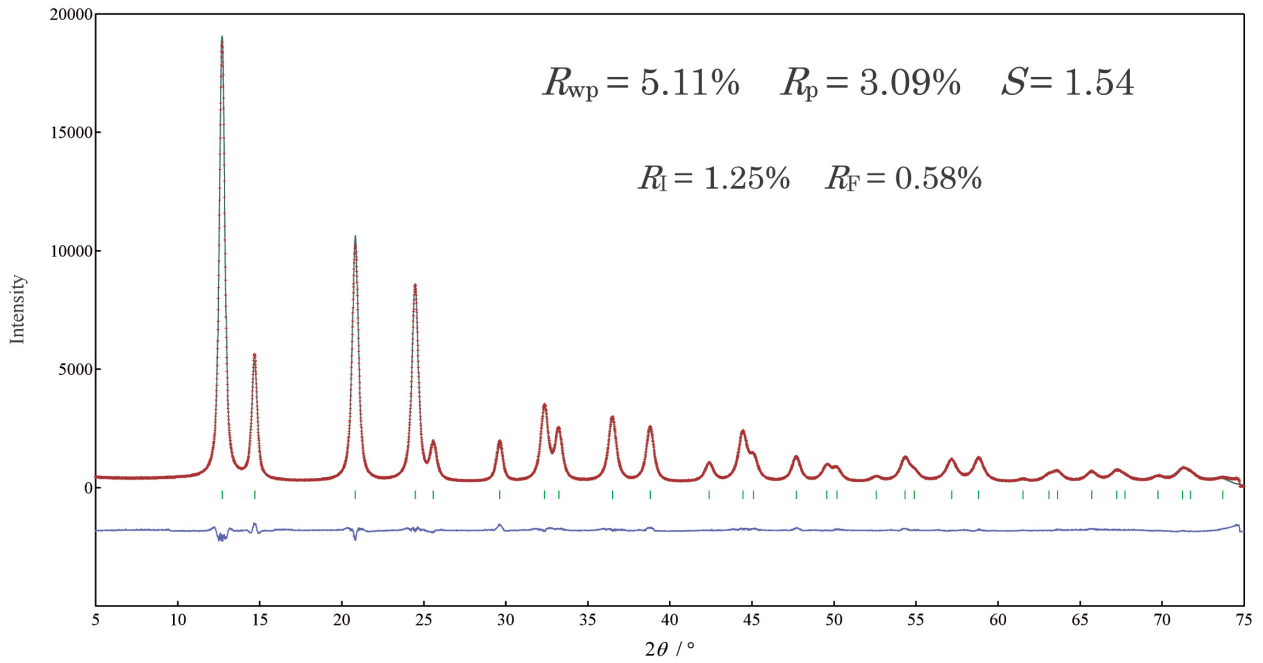
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>alpha</i>	<i>beta</i>	<i>gamma</i>	<i>V</i>
5.39485 (5) Å	5.39485 (5) Å	5.39485 (5) Å	90°	90°	90°	157.014 (3) Å <sup>3</sup>

原子座標

元素	占有率 <i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (Å <sup>2</sup> )
Ce	0.8985 (4)	0.0	0.0	0.0	0.00189 (2)
Mg	0.1015 (4)	0.0	0.0	0.0	0.00189 (2)
O	0.888 (3)	0.25	0.25	0.25	0.0025 (3)

図 6. 5mass%Mg 複合化 Pd/CeO<sub>2</sub> 水素処理前のリートベルトフィッティング結果





$Ce_{0.862}Mg_{0.138}O_{1.75}$    空間群  $Fm\bar{3}m$  (VOL. A, 225)   立方晶   結晶子サイズ : 27.53 (2)nm

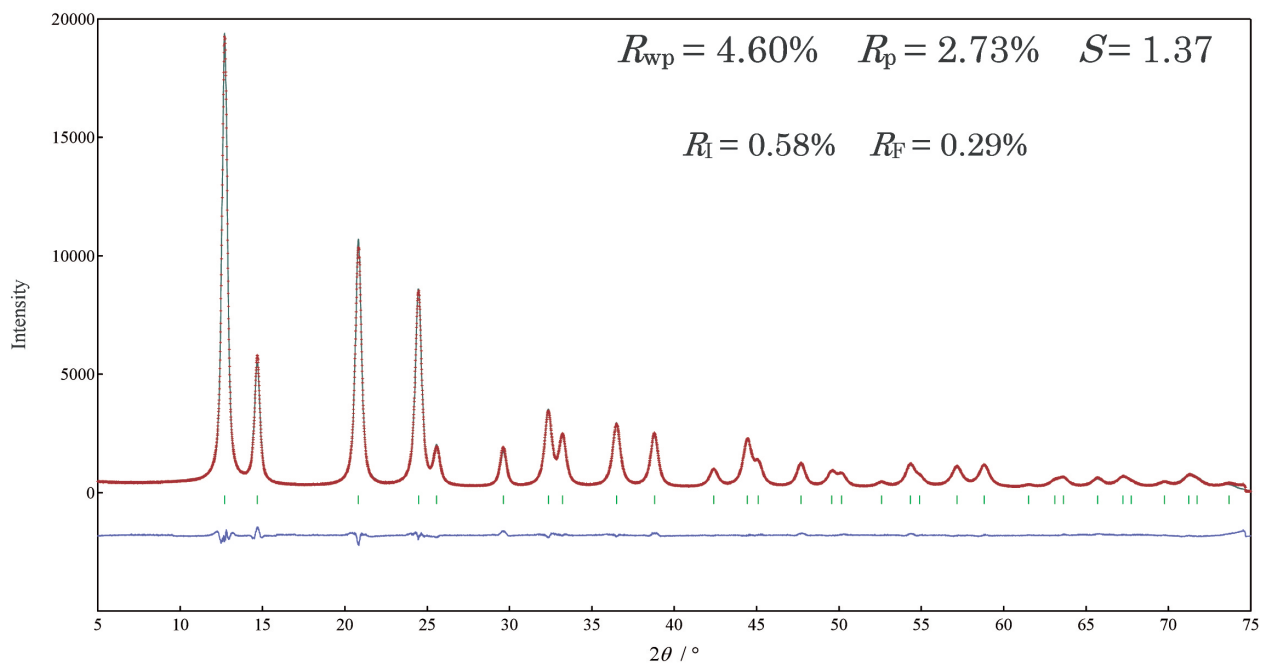
格子定数

$a$	$b$	$c$	$alpha$	$beta$	$gamma$	$V$
5.39610 (5) Å	5.39610 (5) Å	5.39610 (5) Å	90°	90°	90°	157.123 (3) Å <sup>3</sup>

原子座標

元素	占有率 $g$	$x$	$y$	$z$	$U$ (Å <sup>2</sup> )
Ce	0.8620 (4)	0.0	0.0	0.0	0.00166 (2)
Mg	0.1380 (4)	0.0	0.0	0.0	0.00166 (2)
O	0.875 (3)	0.25	0.25	0.25	0.0073 (3)

図7. 5mass%Mg 複合化 Pd/CeO<sub>2</sub>100°C水素処理のリートベルトフィッティング結果



$\text{Ce}_{0.9105}\text{Mg}_{0.0895}\text{O}_{1.822}$  空間群  $Fm\bar{3}m$  (VOL. A, 225) 立方晶 結晶子サイズ : 33.19 (2)nm

格子定数

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>alpha</i>	<i>beta</i>	<i>gamma</i>	<i>V</i>
5.39563 (5) Å	5.39563 (5) Å	5.39563 (5) Å	90°	90°	90°	157.082 (2) Å <sup>3</sup>

原子座標

元素	占有率 <i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (Å <sup>2</sup> )
Ce	0.9105 (4)	0.0	0.0	0.0	0.00196 (2)
Mg	0.0895 (4)	0.0	0.0	0.0	0.00196 (2)
O	0.911 (3)	0.25	0.25	0.25	0.0050 (3)

図 8. 5mass%Mg 複合化 Pd/CeO<sub>2</sub>300°C水素処理のリートベルトフィッティング結果