

自動車用排ガス浄化触媒の in situ XAFS 分析

株式会社豊田中央研究所 分析・計測部

堂 前 和 彦

自動車用排ガス浄化触媒の *in situ* XAFS 解析

(株)豊田中央研究所 分析・計測部 堂前 和彦

三元触媒は自動車用排ガス浄化用の代表的な触媒であり、排気ガスに含まれる有害成分(未燃炭化水素, NO_x, CO)を N₂, H₂O, CO₂等の無害ガスに浄化している。三元触媒の構成としては、活性種である Pt, Rh または Pd 等の貴金属を有効に利用するためにアルミナ等の酸化物担体に高分散に担持している。これらの貴金属の一層の有効利用をはかるため、その化学状態や担体との反応解析に関して多くの研究がなされてきた。貴金属は使用条件によって化学状態も変化すると予想されるが、実際の使用条件下での測定は困難であったため、その酸化状態と触媒活性の相関は明確ではなかった。透過力の高いX線を用いるX線吸収微細構造解析(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS)法はガス中(もしくは液中)にある試料の状態・構造解析に有効で、排ガス浄化触媒の *in situ* 測定には最適な手法である。私たちは、上記の相関を求めることをひとつの目的として、*in situ* XAFS 法による触媒解析を2004年から実施してきた。

排ガス触媒の活性評価では、一般的にはより低温から活性が発現するほど高活性であるとされ、昇温法による評価が主に用いられている。また、それまでは白金やロジウムは酸化物よりも金属状態にある方が触媒活性が高いと考えられていた。そこで、当初は水素中または酸素雰囲気中での貴金属の還元/酸化温度を測定した。この評価により、それぞれの貴金属の還元/酸化されやすさや、その条件等がわかってきたが、単純なガス構成であるために触媒活性と貴金属の酸化状態の関係は不明なままであった。その後、BL16B2 (SUNBEAM), BL01B1 のビームラインで有毒ガスの利用が可能となったことにより、排ガスを模擬したモデルガスを用いた昇温反応測定が可能となった。モデルガスを用いての炭化水素や NO 等のガスの反応を調べることで、貴金属の酸化状態に加えて、触媒活性を同時に測定することが可能となった。このような解析により、両者の相関や貴金属表面での反応解析が可能となってきた。

排ガス浄化触媒は一般的な材料ではないが、その *in situ* 測定に関してはガス中での反応解析等へ適用できる技術も多い。講演では、SPring-8 での実施例を中心とした解析事例に加えて、*in situ* XAFS 測定において必要となる設備や、注意すべき点を紹介する。

自動車用排ガス浄化触媒の *in situ* XAFS 分析

豊田中央研究所 堂前 和彦

Outline

I 背景

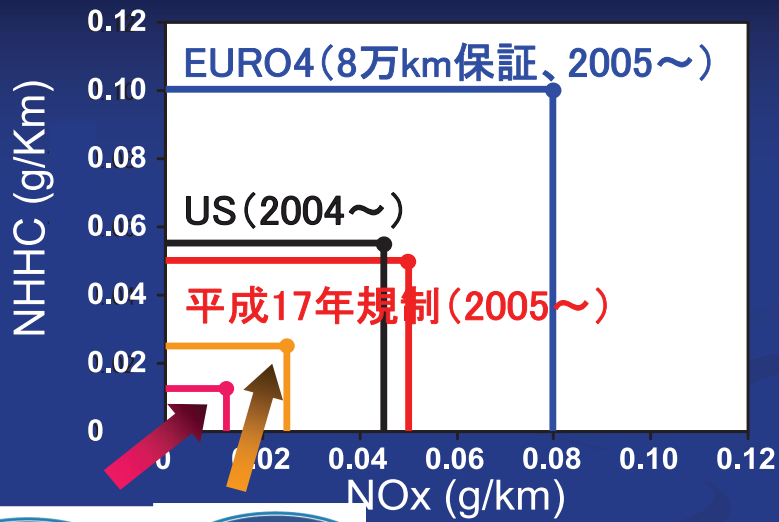
自動車用排ガス浄化触媒
in situ XAFS 測定

II 分析例

1. Rhとアルミナの固相反応解析
2. Rh触媒のNO還元反応解析
3. Pt触媒のOperando解析

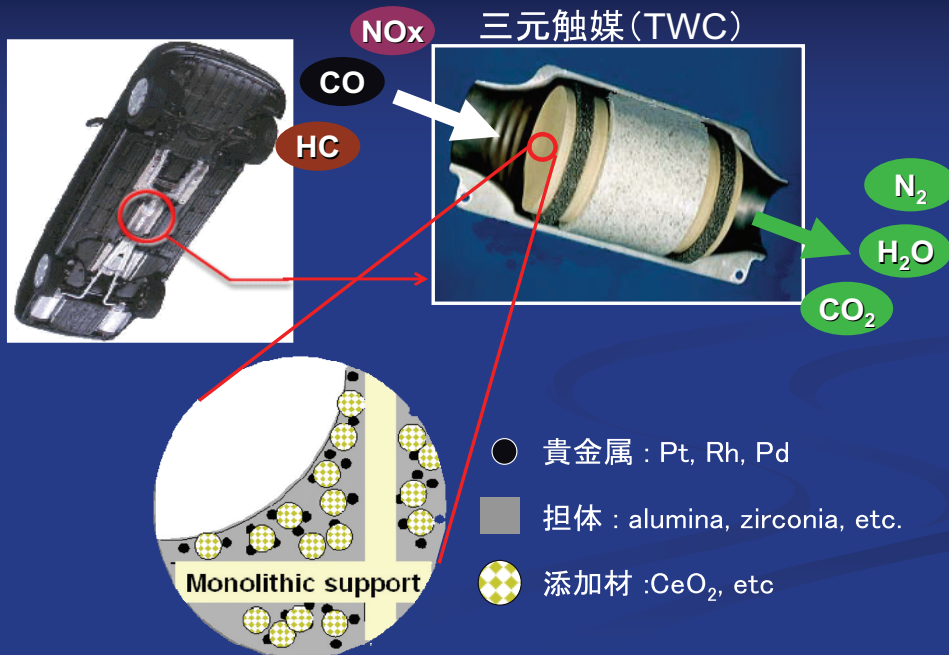
III まとめ

乗用車の排ガス規制



南米諸国へも、
排気ガス規制は拡大

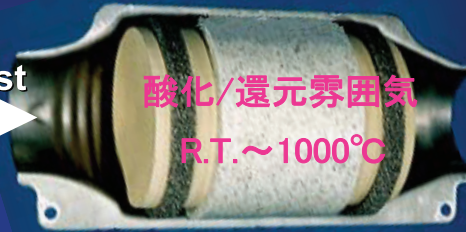
三元触媒の構成



三元触媒の使用環境



Exhaust

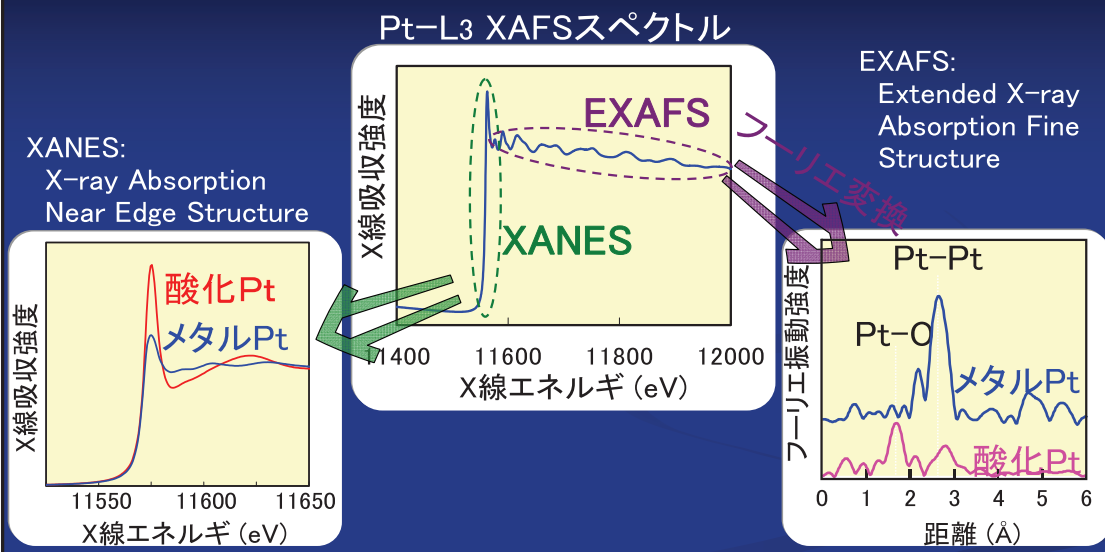


- 実使用環境での貴金属の化学状態は？
- 貴金属の化学状態と触媒活性の相関？

in situ & time-resolved analysis

⇒ XAFS measurements

XAFSにより得られる情報

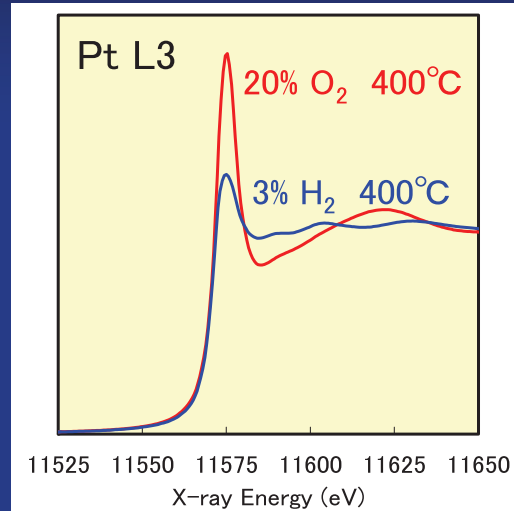
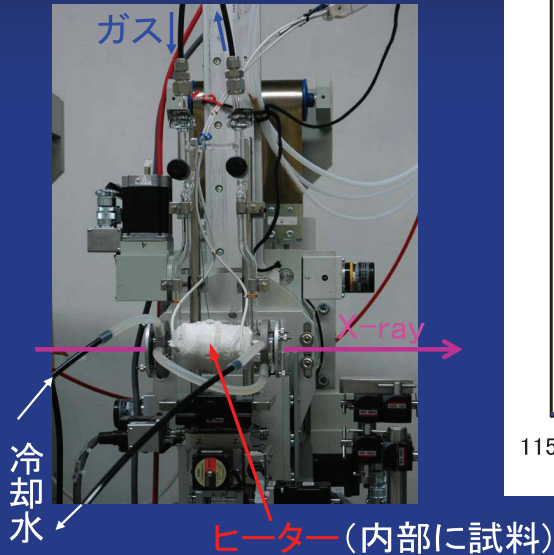


化学状態

結合距離,
配位元素, 配位数

in situ XAFS 測定

in situ 測定用石英セル



in situ XAFS による触媒評価

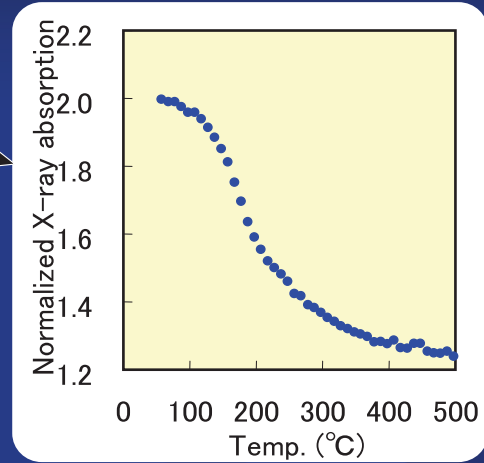
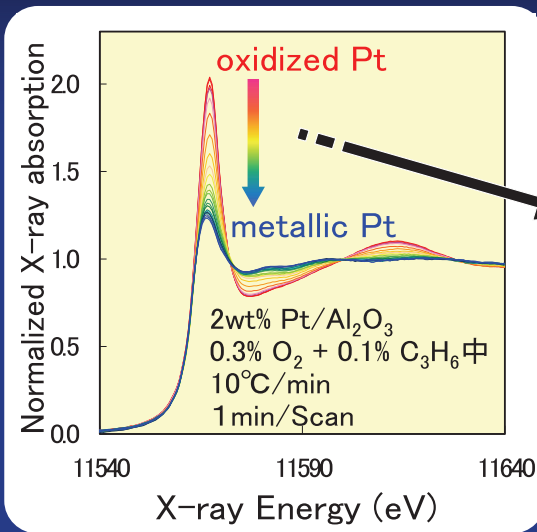
昇温評価：一般的な触媒性能評価法

- ・一定ガス雰囲気中で一定速度昇温しながら測定
- ・低温から活性を有するほど良好
- ・比較的ゆっくりした変化 ⇒ Quick-XAFSで測定可能

過渡評価

- ・(一定温度で)流通ガス種を切替
- ・比較的早い変化 ⇒ Dispersive-XAFS測定が必要

Pt-L3 スペクトル変化



1. Rhとアルミナの固相反応解析

背景: Rh/アルミナ触媒は高温酸化雰囲気中でRhがアルミナ担体に固溶して失活する

実際の触媒でも同様の反応は起きているか?

実験

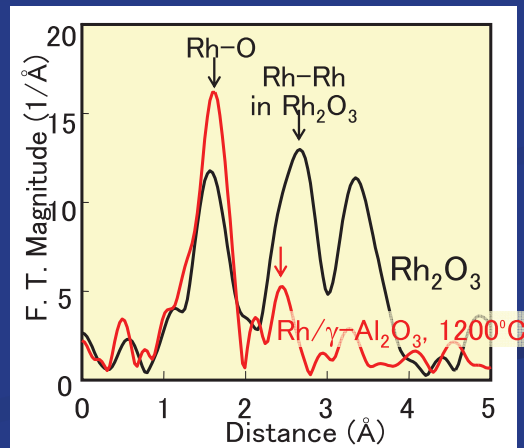
触媒: Rh(0.5wt%)/Al₂O₃

酸化前処理 @ 900°C, 1000°C
(2~120min)

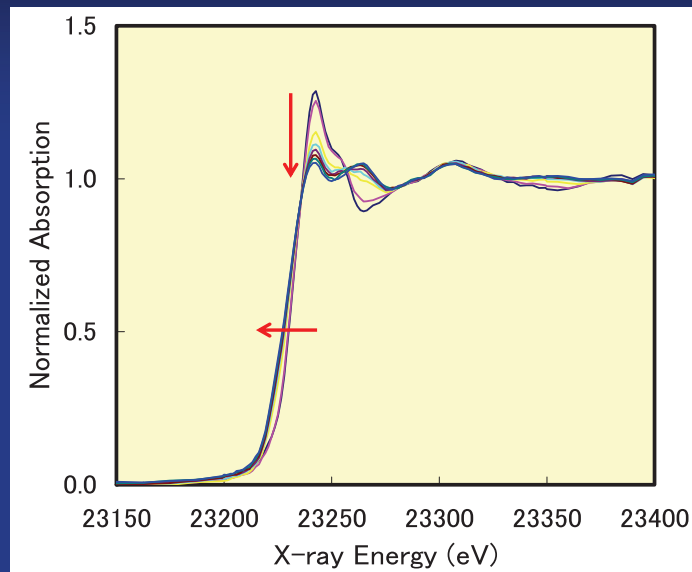


還元処理 (3% H₂/He) @ 900°C

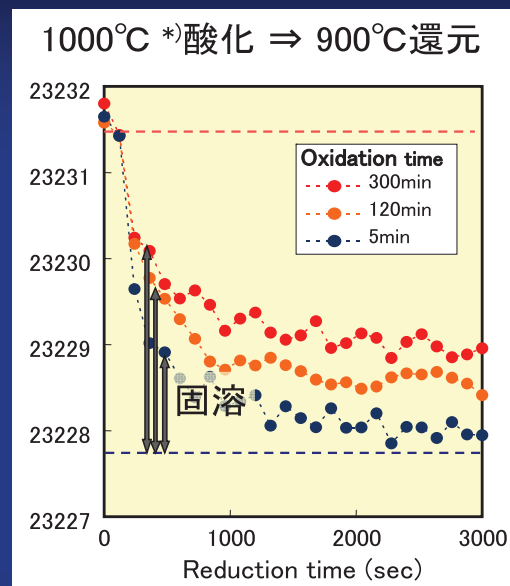
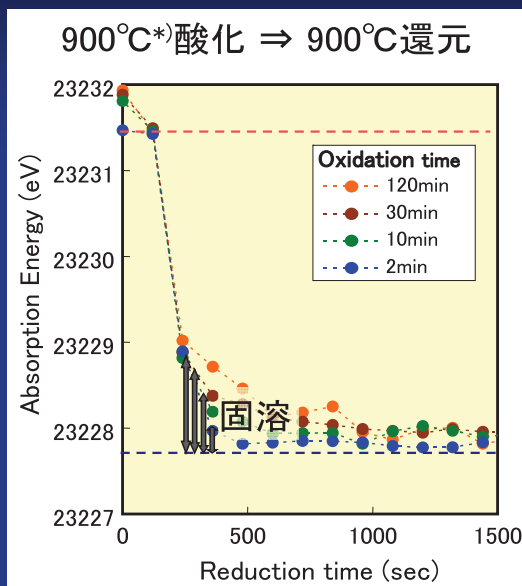
PF 10B



還元による Rh-K スペクトル変化



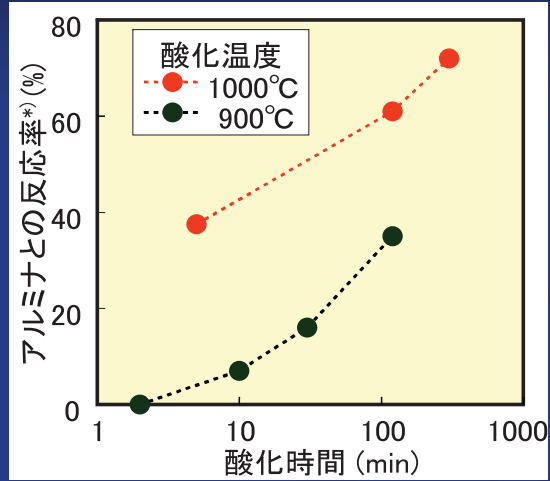
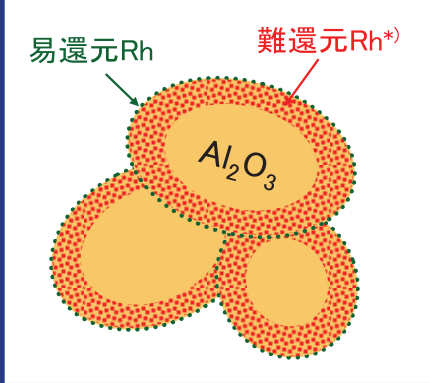
酸化処理温度・時間依存性



*) Cell温度

酸化温度・時間と反応率

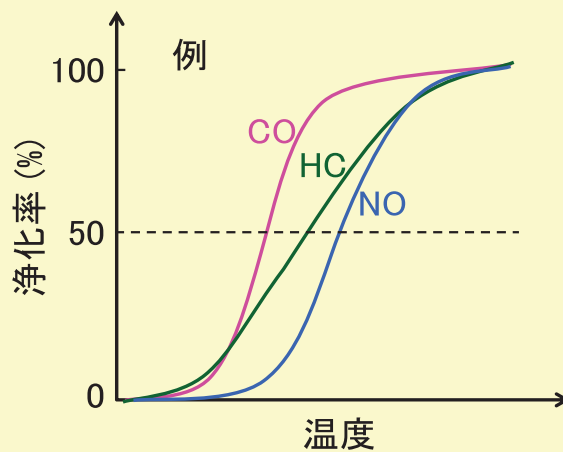
Rhとアルミナ反応の模式図



* 900°C還元処理で短時間(数分以下)で還元されなかったRhの割合

触媒活性評価

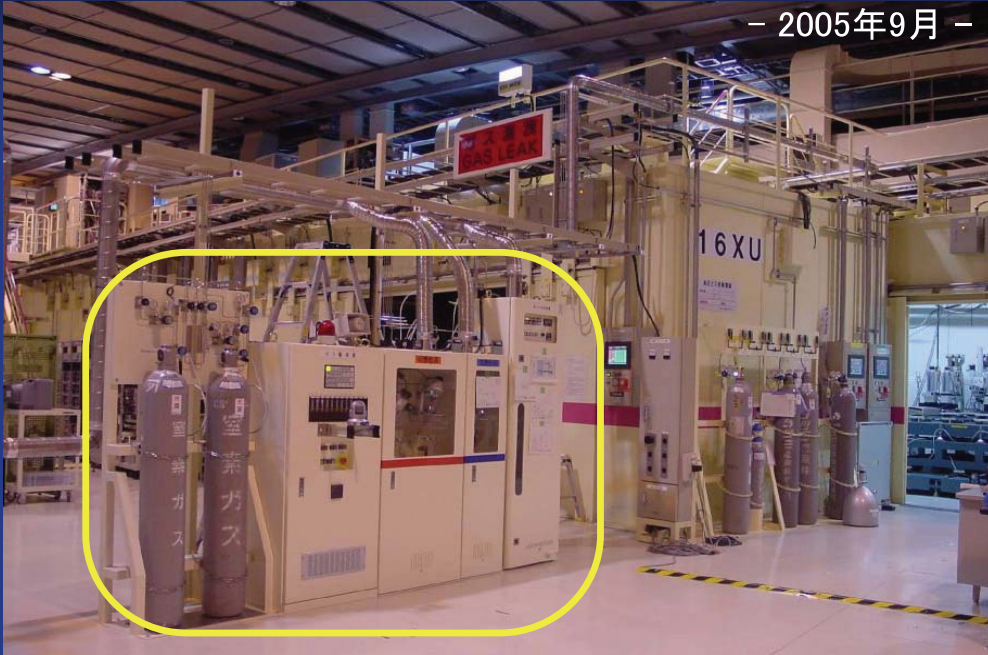
連続昇温(降温)しながら触媒通過ガスを分析



活性評価にはNO, COの導入が不可欠

有害ガス除去設備導入 (BL16B2)

- 2005年9月 -



2. Rh触媒のNO還元反応測定

試料: Rh(0.5wt%)/Al₂O₃

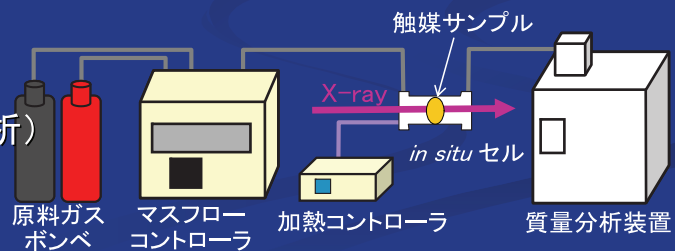
酸化または還元前処理



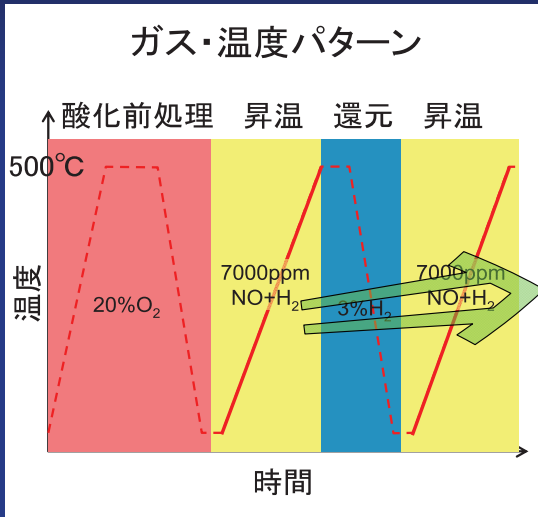
NO(0.7%)+H₂(0.7%) 昇温



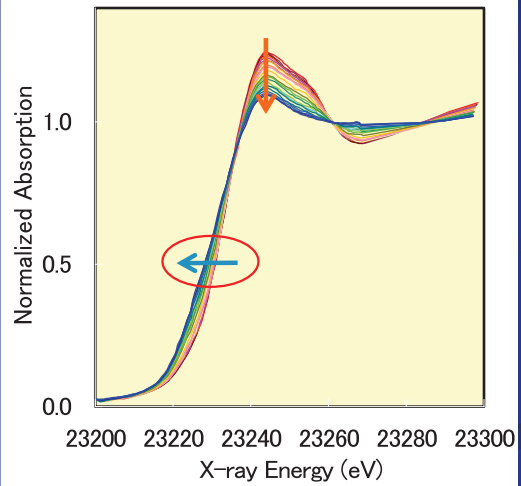
Rh-K XANES測定
&
排出ガス分析(質量分析)



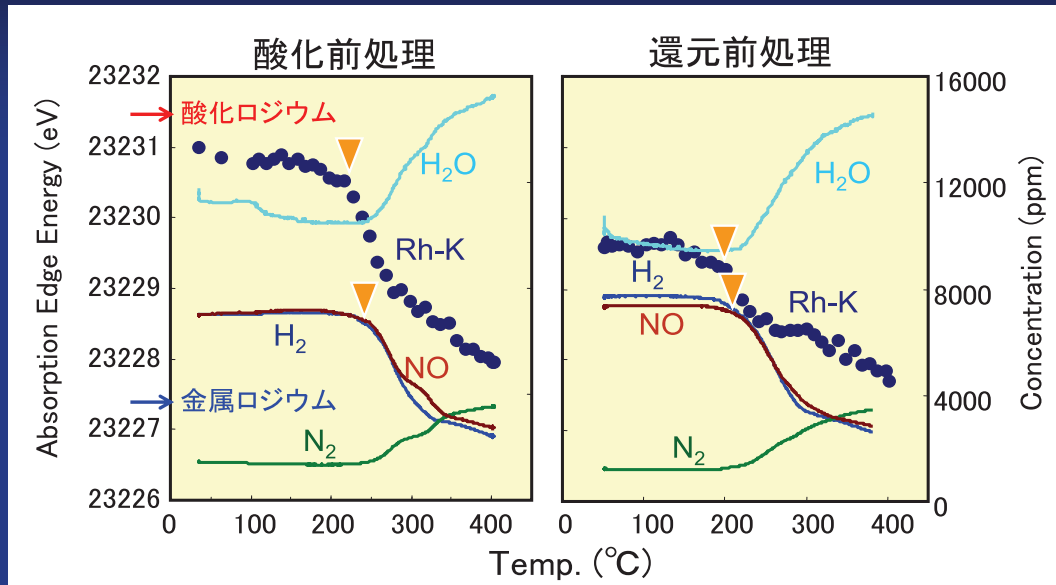
Rh-K スペクトル変化



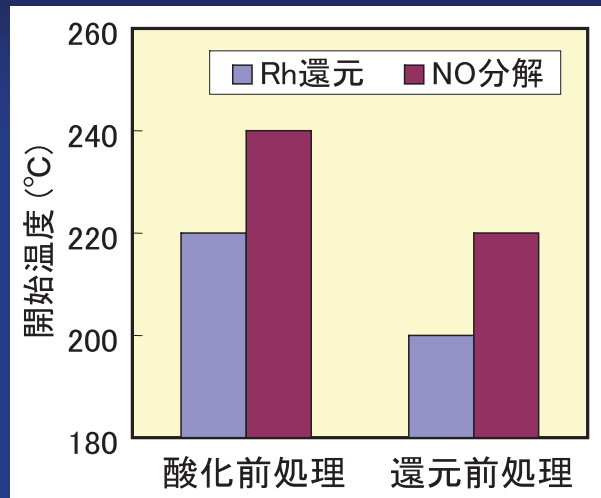
還元に伴うRh-K スペクトル変化



Rh触媒による 水素-NO 反応



Rh還元とNO分解の相関



金属RhがNO分解反応に関与

3. Pt 触媒のOperando*)解析

*) Combination of the evaluation of structure and catalytic performance (activity, selectivity) in a single experiment.

触媒活性と貴金属酸化状態の関係

触媒: Pt/Al₂O₃

酸化前処理



昇温 (10°C/分) 測定

- ・酸化雰囲気 (0.6% O₂ + 0.1% C₃H₆)
- ・還元雰囲気 (0.3% O₂ + 0.1% C₃H₆)

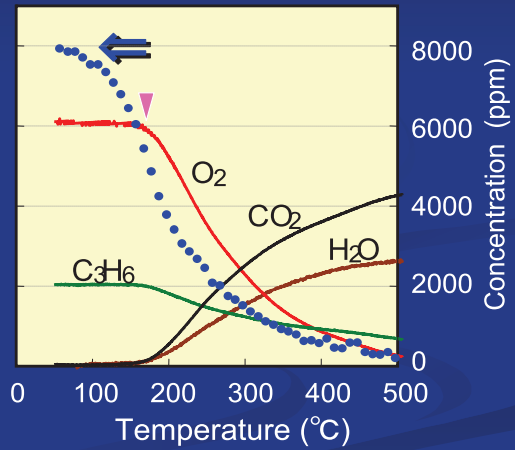
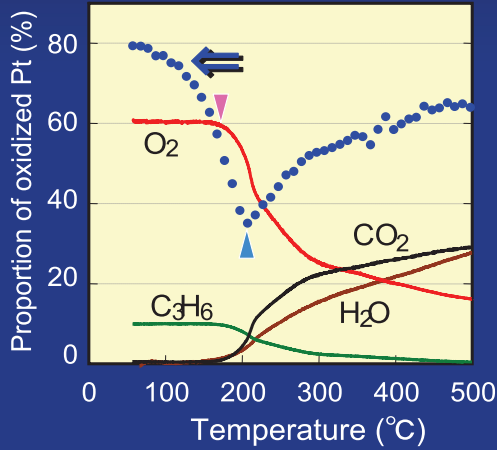
Pt-L3 Quick-XAFS @ SPring-8 BL16B2

1 Spectrum/min

C₃H₆の酸化反応

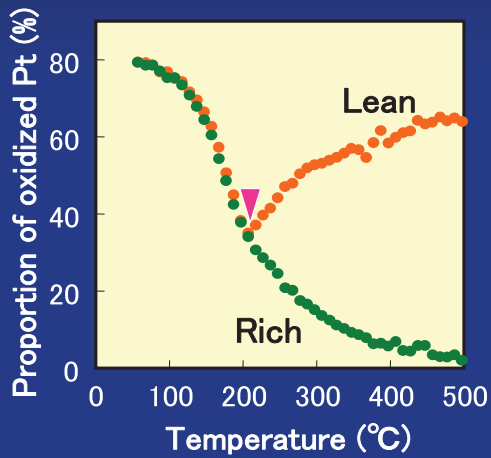
酸化雰囲気 : 0.6% O₂+0.1% C₃H₆

還元雰囲気 : 0.3% O₂+0.1% C₃H₆

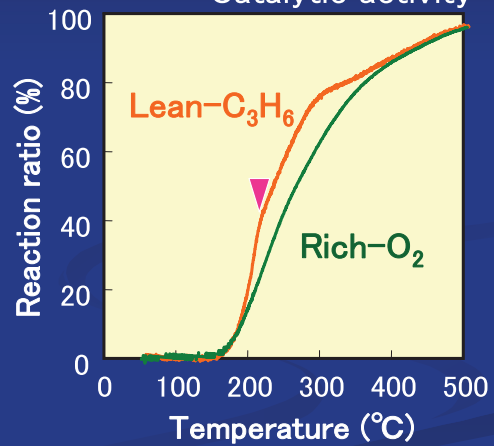


酸化/還元雰囲気の比較

Ptの酸化状態変化

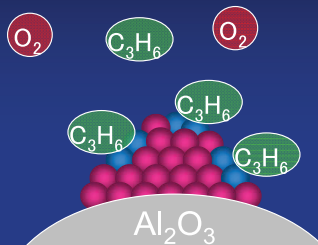


Reaction ratio
~Catalytic activity

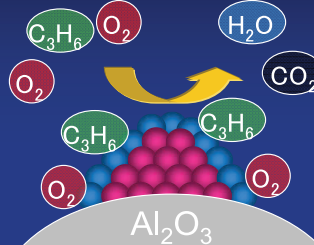


Pt表面での反応解析

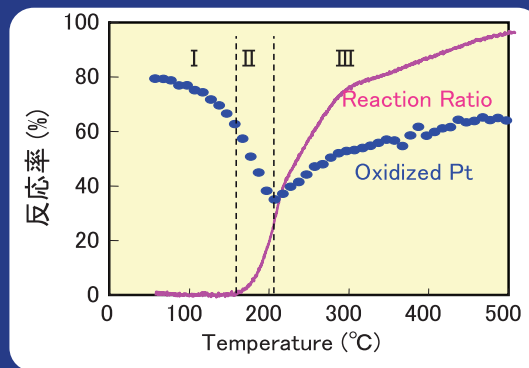
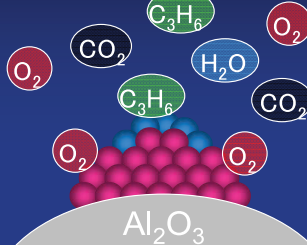
I 吸着のみ



II 反応 < 吸着



III 反応 > 吸着



まとめ

in situ XAFS測定に対するアプローチ

- ・ガス雰囲気、温度



- ・定常ガス中の昇温



- ・XAFS & 触媒反応同時 (Operando) 測定
⇒ 貴金属状態と触媒特性の関係把握

実用触媒の解析に *in situ* XAFS は有用 !

in situ 測定 の 注意 点

1. 測定環境のコントロール
ガス, 温度の調整
排ガス浄化触媒の場合は有毒ガスも必要
2. 測定試料
実用材料に近い組成・構造
担持触媒では活性種が微量
XAFS測定条件とモデル環境の整合

謝 辞

SPring-8: 宇留賀、谷田、加藤

KEK-PF: 野村、稲田、鈴木

トヨタ自動車: 松本、高木、三浦

豊田中研: 長井、田辺