

自動車排ガス浄化触媒の *in situ / operando* 評価手法

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 羽田 政明

触媒の動作条件下で分光学的評価と活性測定を同時に行う *in situ / operando* 解析は様々な触媒研究で活用されている。中でも自動車排ガス浄化触媒は、運転状況に応じて温度 / 雰囲気などの変動が大きく、それに伴って変化する触媒活性点構造や反応機構を解明する上で必要不可欠な手法として研究されている。本稿では、自動車排ガス浄化触媒におけるマイクロ～メソ領域の触媒反応解析として赤外吸収分光法および X 線吸収分光法を活用した *in situ / operando* 観測の有効性を解説するとともに、マクロ領域としてのモノリス型触媒内部の反応ダイナミクスを評価する手法を紹介する。



1 はじめに

現在、生産・販売されている内燃機関を搭載した全ての自動車（二輪車・四輪車）には排出ガスを浄化するための触媒が必須の部品として搭載されており、排出ガス中に含まれる有害な窒素酸化物 (NO_x)、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、粒子状物質 (PM) の 99 % 以上が無害化されている。排ガス浄化触媒には貴金属 (Pt, Pd, Rh) が最も重要な触媒成分として、また酸素吸放出能 (Oxygen Storage Capacity: OSC) を有する酸化セリウム系材料が助触媒成分として用いられている。これらの触媒成分はナノメートルオーダーの微粒子から構成されており、高い比表面積を有するアルミナ表面に高分散させることで高活性・高耐久性が実現されている^{1) 2)}。

自動車排ガス浄化触媒は、上記の成分から構成される触媒材料をコートしたハニカム構造のモノリス基材（触媒コンバータ）を排気系流路に設置することで車載されている。有害成分を含む排出ガスが触媒コンバータを通過する際、厚さ 50 μm の触媒コート層内を拡散し、触媒表面での化学反応により浄化される。したがって、排ガス浄化触媒としての高性能化の実現には、触媒コンバータ内でのマクロな反応解析に加えて、ベースとなる触媒材料のナノレベルでの触媒評

価・反応解析が重要である。図 1 にはマイクロ～メソ～マクロ領域における触媒評価・反応解析の要素をまとめる。触媒材料を評価するための多くの手法が提案されているが³⁾、実使用環境下（温度・反応ガス雰囲気）で起こっている現象を解析することが触媒作用の本質を理解するためには最も重要である（*in situ / operando* 解析）。一方、マクロ領域の解析は、マイクロ～メソ領域で得られた知見に基づいた計算シミュレーションにより検討されてきた。最近、モノリス基材内部での反応挙動を直接観測する方法が提案されており^{4) 5)}、

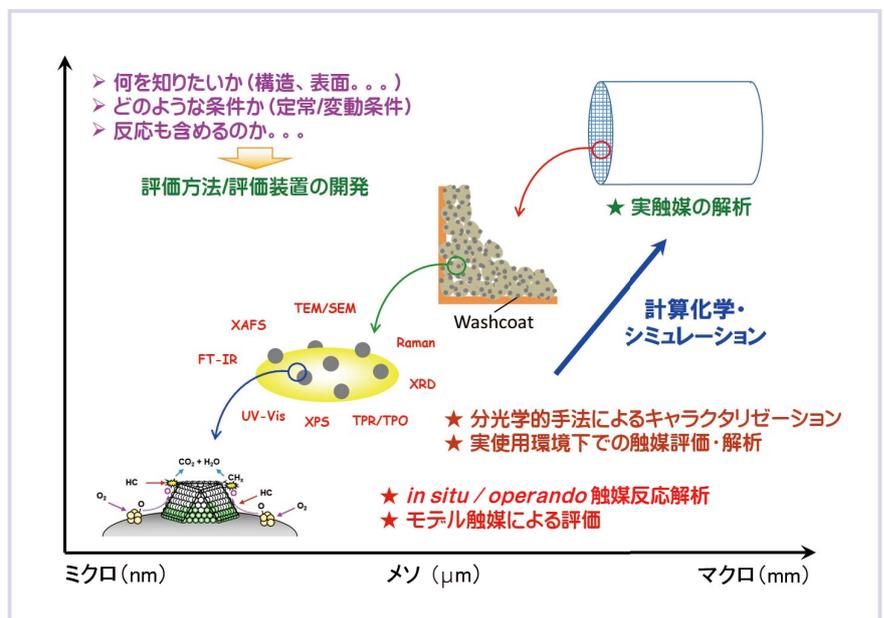


図1 ミクロ～メソ～マクロ領域における触媒評価・反応解析のイメージ図

触媒コンバータ内で起こっているミクロからマクロな領域までの現象が明らかにされつつある。本稿では、赤外吸収分光法 (FT-IR) および X 線吸収分光法 (XAFS) を活用した *in situ / operando* 触媒反応解析とモノリス型触媒内部の反応ダイナミクスを評価する手法を紹介する。

2 *in situ / operando* 触媒反応解析

2.1 赤外吸収分光法(FT-IR)による吸着種の動的挙動観察

反応条件下で吸着種の動的挙動を赤外吸収分光法により観察するためには、専用の赤外分光セルを利用する。拡散反射法、透過法のいずれの方法も利用できるが、拡散反射法では観察される IR ピークの定量性が低いことから、透過法を利用することが多い。透過法では横型セルが用いられるが、一般の仕様ではセル内容積が大きいという特徴がある。IR スペクトルのみを観察する場合は問題にならないが、反応生成物を同時に分析する場合 (*operando*)、生成物がセル内で滞留してしまうため、IR スペクトルと生成物の挙動に時間の不一致が生じる。この課題を解決するため、反応ガスが滞留する容積を小さくした特殊な赤外分光セルを開発した。図 2 に示すように、CaF₂ 窓板を装着した石英製ガラス管 (中窓固定用スペーサー) を両側の冷却水ジャケットなどから構成されるフランジで固定し、かつ光路のデッドスペースを He ガスパージすることで、触媒と反応ガスが接触する容積 (約 3 mL) を小さくした構造となっている。

このような赤外分光セルを用いてディーゼル酸化触媒としての Pt/Al₂O₃

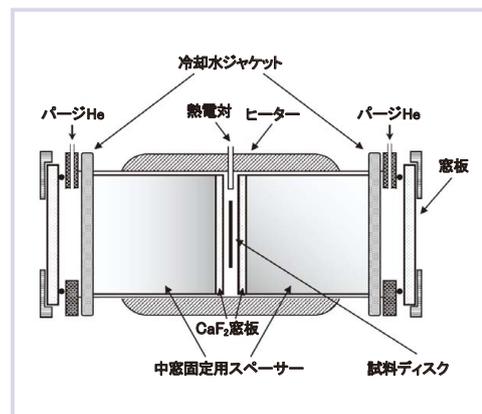


図2 微小容積型赤外分光用セル

の反応解析を行った。図 3 (A) には反応温度 150 °C において、炭化水素 (n-デカン+1-メチルナフタレン:0.2 % C) と酸素 (5 %) を含む He 希釈の反応ガスを流通した際に得られた IR スペクトルの経時変化を示す⁶⁾。反応ガス導入直後において、3070~2800 cm⁻¹ 付近の吸着炭化水素種のピークに加え、1646, 1449, 1232 cm⁻¹ に特徴的なピークが観察された。これらのピークはそれぞれアクリレート種の $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{COO})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ に帰属でき、炭化水素酸化反応の初期段階では触媒表面上にアクリレート種が生成していることを示唆する結果である。図 3 (B) にはアクリレート種の $\nu(\text{C}-\text{O})$ に帰属される 1232 cm⁻¹ のピーク面積の経時変化をまとめるが、150~300 °C のいずれの反応温度においても、時間とともにピーク強度が増大し、極大を経た後に低下する挙動が観察された。図 3 (C) には四重極質量分析計により測定した IR セル出口の CO₂ 濃度の経時変化を示す。図 3 (B) と図 3 (C) の比較から明らかに、吸着種 (アクリレート種) と生成物 (CO₂) は同じ時間スケールで生成しており、図 2 に示した IR セルを活用

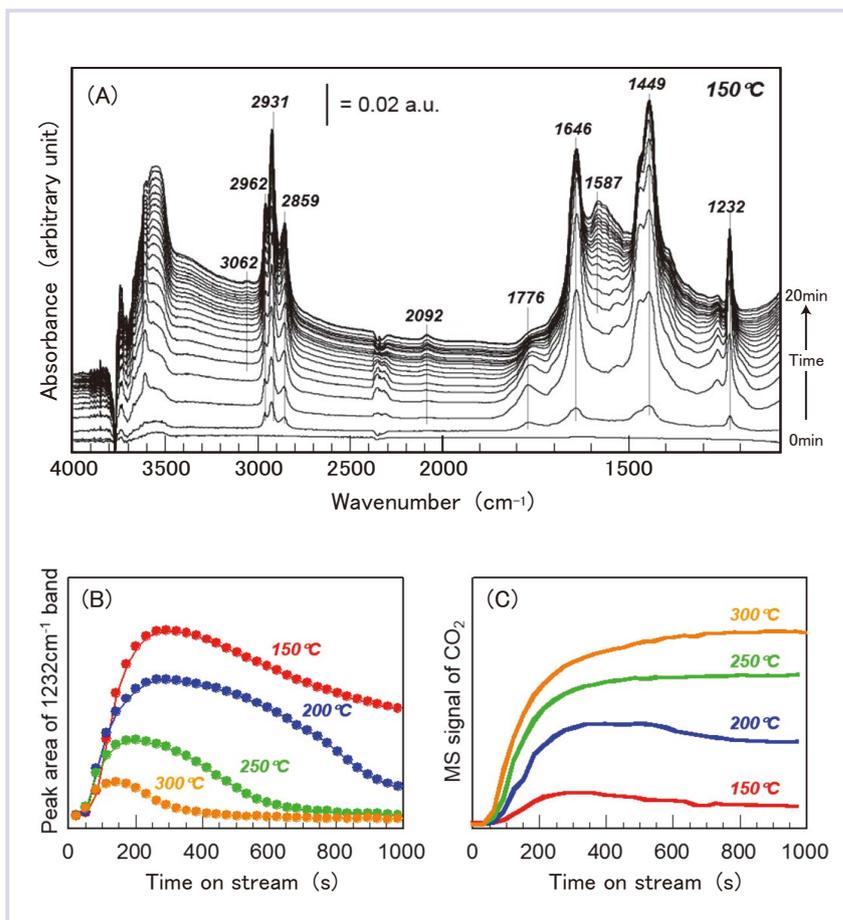


図3 Pt/Al₂O₃触媒上での炭化水素酸化反応における *in situ / operando* 解析結果⁶⁾
(A) *in situ* FT-IRスペクトル, (B) 吸着アクリレート種のピーク面積変化,
(C) 質量分析計により計測したCO₂生成量の変化

することで吸着種と生成物の同時分析 (*operando*) を可能とした。本研究では、アクリレート種の反応速度と CO_2 の生成速度を速度論的に解析することで、アクリレート中間体が関与する反応機構を提案した。

2.2 X線吸収分光法 (XAFS) による触媒活性種の動的挙動観察

X線吸収分光法は粒子径や結晶構造による制約がないため、あらゆる触媒材料について評価することができ、また専用の測定セルを活用することで *in situ* / *operando* 測定が可能である。測定は放射光施設で行われることが多く、手軽に測定

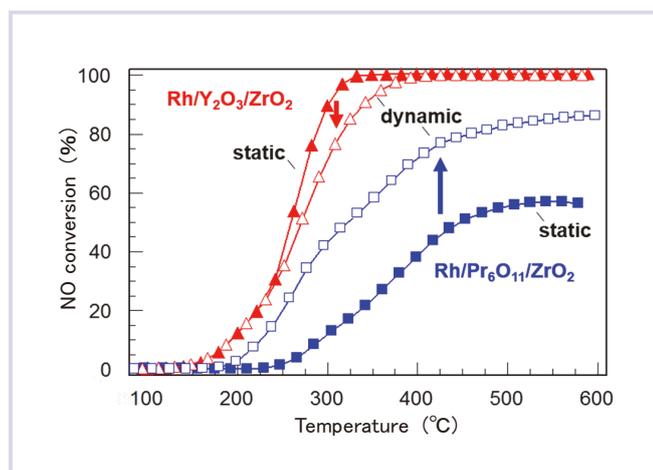


図4 三元触媒反応における $\text{Rh}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ と $\text{Rh}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{ZrO}_2$ の NO 還元活性⁷⁾
(反応条件: $\text{NO}=0.1\%$, $\text{CO}=0.3\%$, $\text{C}_3\text{H}_6=0.04\%$, $\text{O}_2=0.28\%$, $\text{H}_2\text{O}=2\%$, N_2 希釈, 触媒量=0.1 g, ガス流量=500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, ガス変動時は0.3% $\text{CO}/0.15\%$ O_2 を0.5 Hzで交互に導入)

できる手法ではない。しかし、自動車排ガス浄化触媒が曝される変動条件 (酸素過剰 (Lean) / 燃料過剰 (Rich)) における触媒活性種の価数変化のダイナミクスを評価することができる唯一の方法であることから、排ガス浄化触媒研究において広く活用されている。

筆者らも (株) 住化分析センターとの共同研究の中で、希土類元素を添加した酸化ジルコニウムに担持したロジウム触媒 (Rh/ZrO_2) の Lean / Rich 変動条件における動的な挙動を観察した⁷⁾。図4には酸化イットリウム (Y_2O_3) および酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11}) を添加した Rh/ZrO_2 の非変動/変動条件における反応温度に対する窒素酸化物 (NO) の還元活性を示す。図から明らかなように、非変動/変動条件とも、 Y_2O_3 添加 Rh/ZrO_2 が高い NO 還元活性を示した。しかしながら、 Y_2O_3 添加 Rh/ZrO_2 では変動条件とすることで NO 還元活性が低下したのに対し、 Pr_6O_{11} 添加 Rh/ZrO_2 では NO 還元活性が向上した。

酸化プラセオジウムは $\text{Pr}^{4+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+}$ に基づく酸化還元 (Redox) 機能を有することが知られており、変動雰囲気下においても触媒活性種である Rh の価数を安定化させていることが推察される。そこで変動条件における Rh の価数変化のダイナミクスを調べるため、SPring-8 BL08B2にて *in situ* XAFS 測定を実施した。図5に異なる雰囲気 (Rich / 化学量論 (Stoichi) / Lean) で測定した *in situ* XANES スペクトルを示す。図5 (B) から明らかなように、 Pr_6O_{11} 添加 Rh/ZrO_2 では雰囲気の変化による Rh の価数変化が非常に小さく、 Rh^{3+} が安定であった。これは酸化プラセオジウムの Redox 機能が有効に作用していることを示している。一方、

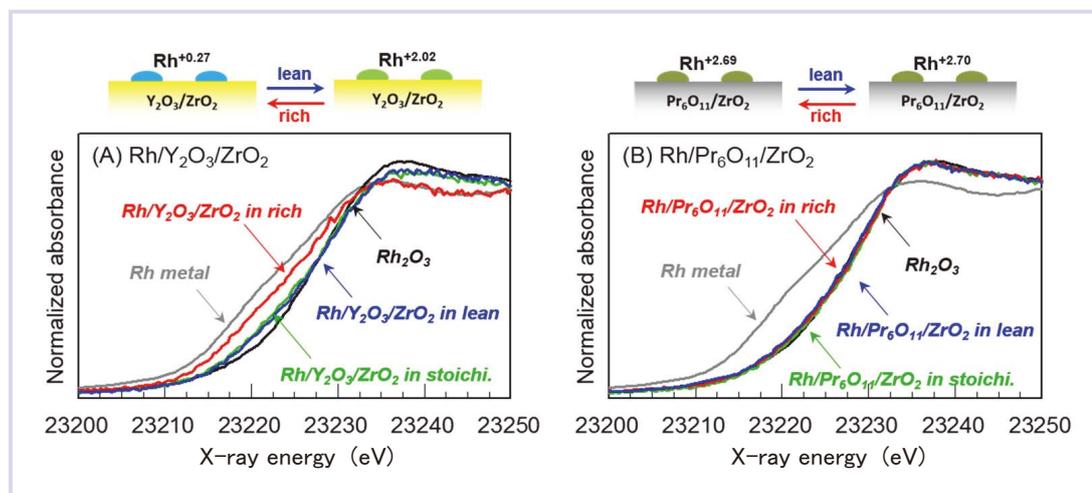


図5 Lean/Stoichi/Rich雰囲気 (300 °C) における (A) $\text{Rh}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ と (B) $\text{Rh}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{ZrO}_2$ の Rh -K吸収端の *in situ* XANESスペクトル⁷⁾
(Lean: $\text{NO}=0.1\%$, $\text{CO}=0.3\%$, $\text{C}_3\text{H}_6=0.04\%$, $\text{O}_2=0.42\%$, He希釈, Stoichi: $\text{NO}=0.1\%$, $\text{CO}=0.3\%$, $\text{C}_3\text{H}_6=0.04\%$, $\text{O}_2=0.28\%$, He希釈, Rich: $\text{NO}=0.1\%$, $\text{CO}=0.58\%$, $\text{C}_3\text{H}_6=0.04\%$, $\text{O}_2=0.28\%$, He希釈, ガス流量=100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

Y_2O_3 添加 Rh/ZrO_2 では Rich 雰囲気では Rh^0 に近い状態であるが、Stoichi / Lean 雰囲気では Rh^{3+} に近い状態になっており、反応雰囲気に応じて Rh 種の価数が大きく変動することが明らかとなった。添加した希土類元素による変動条件での触媒特性の違いは、「反応雰囲気における Rh 種の安定性によるものである」

ことを, *in situ* XAFS 測定を行うことで初めて明らかにすることができた。

3 モノリス型触媒内部の反応ダイナミクス評価

最近, 自動車排ガス浄化触媒の実用形態であるモノリス型触媒内部の反応ダイナミクスを直接観測する方法が提案されている。豊田中央研究所らのグループは, 粉末触媒を反応管に充填した状態で酸化ガスから還元ガスへの雰囲気過渡変化における Rh-K と Ce-K 吸収端エネルギーの時間変化を SPring-8 放射光施設において評価し, ガス流れ軸方向に対して Rh と Ce の還元がほぼ同時に起こること, 反応温度によっては上流側と下流側で触媒種の酸化還元変化が異なることを明らかにしている⁵⁾。また, モノリスのセル内にキャピラリー管を挿入し, ガス流れ軸方向に移動させつつ, モノリス内部の反応ガスを質量分析計で計測する SpaciMS (Spatially resolved capillary-inlet mass spectrometry) と呼ばれる新しい手法も開発されている^{4) 8)}。本法は優れた手法であるが, 装置構造が複雑な上, マルチチャンネルの質量分析計の使用を想定しており, 汎用性があまり高くない。そこで筆者らは, 簡便にかつ汎用的な質量分析計での評価を実現するため, 市販の自動ステージ (シグマ光機) を用いて, ガス流れ軸方向でのガス取り込み口となるキャピラリーの位置制御が可能な装置を開発した⁹⁾。この装置を用いて, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末をコーティングしたコージェライト製ハニカム (240 セル, サイズ: 5 mm × 5 mm × 20 mm) についてガス流れ軸方向における CO 酸化反応のダイナミクスを評価した。図 6 に示すガス流れ軸方向に対する CO 残存率

の変化から, 反応温度によって CO 酸化反応が起こっている領域が異なり, 300 °C 以上ではガス流れ軸方向に対して CO 酸化反応が連続的に進行している様子が明らかとなった。モノリス型触媒内部の反応ダイナミクスを直接解析することで, モノリス内部に触媒種を最適に配置した高性能な排ガス浄化触媒の開発に繋がるものと期待できる。

4 おわりに

ナノレベルで組成や構造が制御された自動車排ガス浄化触媒は, 温度やガス雰囲気が変動する条件での性能発現が求められているため, 触媒作用条件での評価・観察を可能とする *in situ* / *operando* 観測による活性点構造や反応機構解析の重要性がますます高まっている。一方, 自動車用部材としてはモノリス型触媒が利用されており, 触媒上でのマイクロ (nm) で起こる現象をマクロ ($\mu\text{m} \sim \text{mm}$) スケールで制御するための知見を明らかにすることも重要である。本稿では主に FT-IR や XAFS を活用した *in situ* / *operando* 解析を紹介したが, これらの方法に限定するのではなく, 計算シミュレーションとも連携することでマイクロからマクロまでの幅広い領域での現象解明に繋がっていくことが期待される。

文献

- 1) 情報機構: “自動車触媒の最新技術および劣化対策と貴金属低減～排出ガス低減に向けた開発・設計・評価～”, (2010) .
- 2) サイエンス&テクノロジー: “ディーゼルエンジン排気浄化における触媒材料およびシステムの開発・要素技術”, (2017) .
- 3) 田中庸裕, 山下弘巳: “固体表面キャラクタリゼーションの実際”, (2005) , (講談社サイエンティフィク) .
- 4) J. Sá, D. L. A. Fernandes, F. Aïouache, A. Goguet, C. Hardacre, D. Lundie, W. Naeem, W. P. Partridge, C. Stere: *Analyst*, **135**, 2260 (2010) .
- 5) 田辺稔真, 長井康真, 堂前和彦, 三浦真秀, 井元瑠伊: 第117回触媒討論会A, 1P48 (2016) .
- 6) M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, M. Ozawa: *Catal. Lett.*, **141**, 1262 (2011) .
- 7) M. Haneda, Y. Tomida, T. Takahashi, Y. Azuma, T. Fujimoto: *Catal. Commun.*, **90**, 1 (2017) .
- 8) V. Easterling, Y. Ji, M. Crocker, M. Dearth, R. McCabe: *Appl. Catal. B*, **123-124**, 339 (2012) .
- 9) 羽田政明, 服部将朋, 日本化学会第96春季年会, 2PB-084 (2016) .

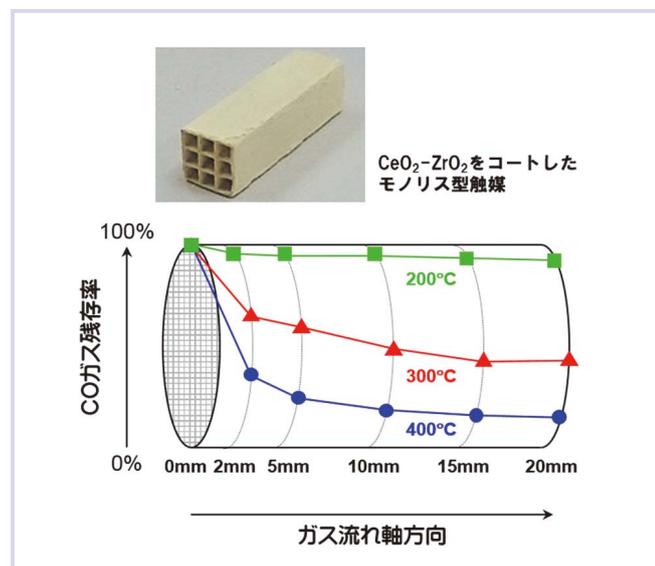


図6 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ をコートしたモノリス型触媒によるCO酸化反応におけるガス流れ軸方向に対するCO残存率の変化 (反応条件: $\text{CO}=0.5\%$, $\text{O}_2=1.0\%$, He希釈, ガス流量= $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

著者略歴

1995年 豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 材料システム工学専攻
博士後期課程修了 博士 (工学)
通商産業省 工業技術院 物質工学工業技術研究所
(現在の産業技術総合研究所) 入所
2007年 産業技術総合研究所 新燃料自動車技術研究センター 排ガス浄化チーム長
2009年 名古屋工業大学大学院 工学研究科 准教授
2017年 名古屋工業大学大学院 工学研究科 教授
<受賞歴>
2007年 平成18年度石油学会「野口記念奨励賞」
2016年 平成27年度永井科学技術財団賞「学術賞」