

SPring-8ワークショップ

XAFSによる インテリジェント触媒の研究



Super
intelligent
TOPAZ

2005年11月14日
ダイハツ工業(株)
材料技術部
田中裕久



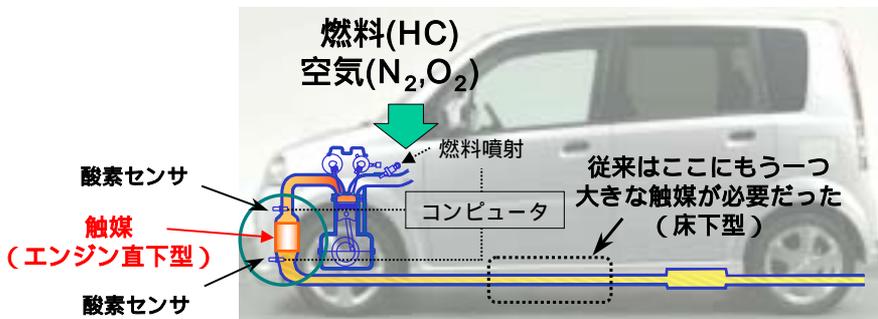
共同研究チーム（敬称略）

ご指導 東京大学：御園生 誠 名誉教授、水野 哲孝 教授 産総研：小林 哲彦 系長
チーム (独)原子力研究開発機構：水木 純一郎、西畑 保雄
(株)キャタラー：木村 希夫、平井 彰雅、成田 慶一、佐藤 伸、鈴木 啓将
北興化学工業(株)：金子 公良、御立 千秋、荒木 真剛
ダイハツ工業(株)：丹 功、上西 真里、谷口 昌司、内藤 一哉、小川 孝
光森 清富、高橋 一郎、梶田 伸彦、安田 和也、岩崎 良平

AGENDA

1. ガソリン自動車触媒の現状と課題
2. 課題解決への発想
3. インテリジェント触媒の設計と性能
4. 自己再生機能の解明
5. PdからRh、Ptへの発展
6. 時分割DXAFS
7. スプリング8への期待

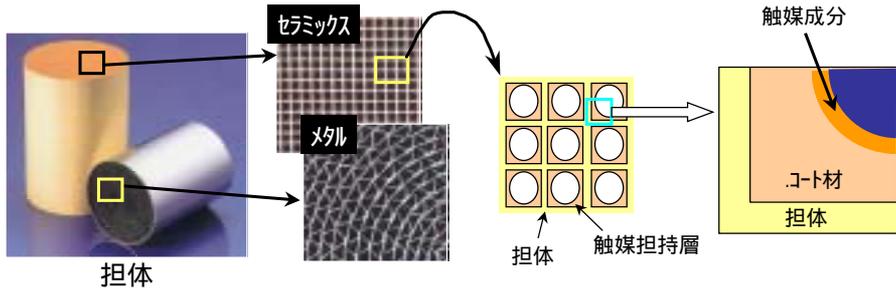
自動車触媒の搭載位置と働き



排ガス有害成分	触媒反応	無害な排ガスへ
HC (炭化水素)	—【酸化】—	H ₂ O+CO ₂ (水と二酸化炭素)
CO (一酸化炭素)	—【酸化】—	CO ₂ (二酸化炭素)
NO _x (窒素酸化物)	—【還元】—	N ₂ +O ₂ (窒素、酸素)

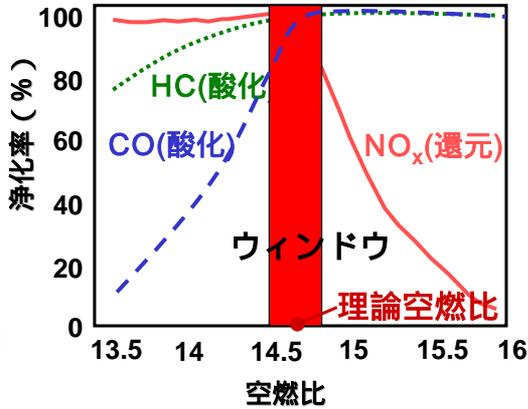
自動車触媒の構成

- 担体**
 - セラミック担体: コージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)
 - メタル担体($\text{Fe}75\%, \text{Cr}20\%, \text{Al}5\%$)
- コート材**
 - アルミナ粉末
 - 助触媒($\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2, \text{La}, \text{Ba}$ etc.)
- 触媒成分**
 - 貴金属(白金; Pt , パラジウム; Pd , ロジウム; Rh etc.)



自動車触媒端面モデル図

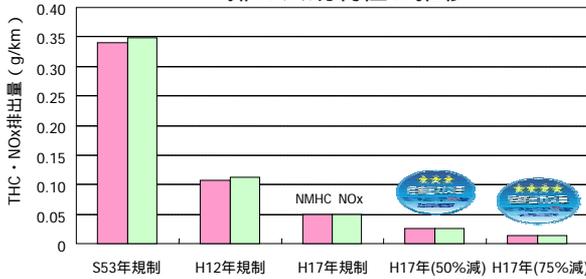
空燃比(A/F)と触媒ウィンドウ



空気と燃料が理論混合比になるよう
 酸素センサでモニタして常にフィードバック制御
 周波数 1 ~ 4 Hz、振幅 ± 4 % 程度常に揺らぎが存在

平成17年排ガス規制とクリーン車認定

排ガス規制値の推移

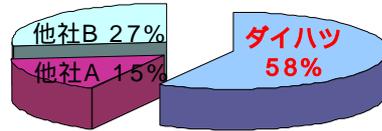


【コンバイン排ガス規制値：g/km】

平成12年規制はCOV値はないため、換算値

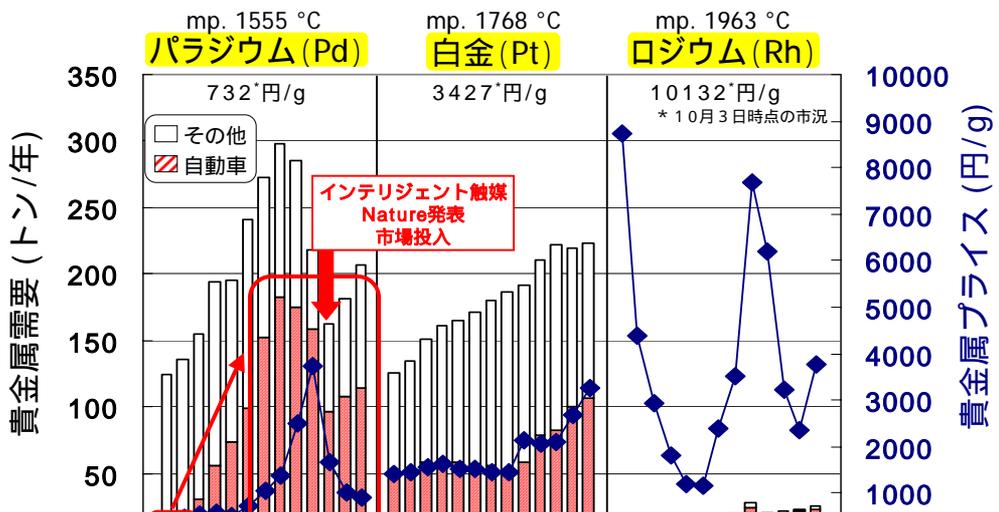
単位(g/km)	CO	NMHC	NOx
平成12年規制	(1.15)	(0.108)	(0.112)
平成17年規制	1.15	0.05	0.05
U-LEV ()	1.15	0.025	0.025
SU-LEV ()	1.15	0.013	0.013

[軽自動車4 クリーン車登録台数比率]



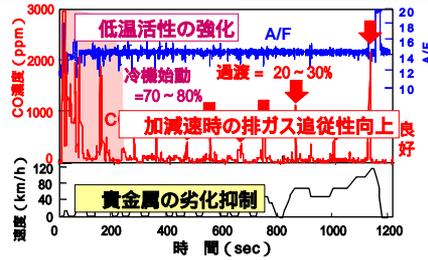
2005年1～3月

貴金属需要の推移



インテリジェント触媒実用化の社会的意義
自動車でのパラジウム需要を自ら正常化する

自動車触媒技術に求められているもの



1. エンジン始動直後から活性化する元気な触媒
2. 働きを阻害する酸化還元変動に負けない触媒
3. いつまでも劣化しない耐久性の高い触媒

「元気で長生き」できる触媒



インド伝承医学の健康観に学ぶ

健康観に学ぶ

西洋の二元論

中国の陰陽論



病を悪と認識するために患部を切除手術

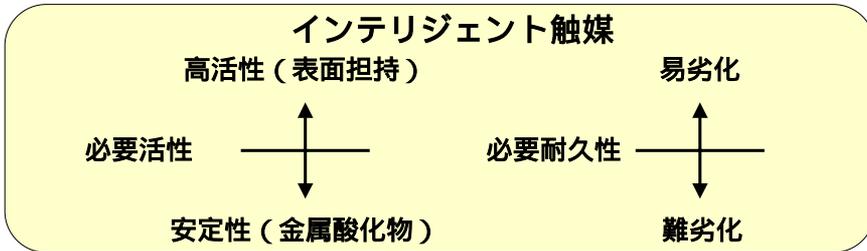
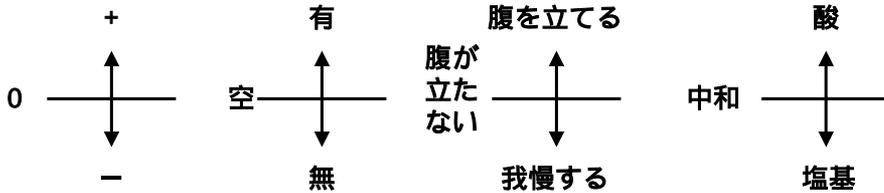
アーユルヴェーダの健康観
Ayur Veda (Life Science)



サンキヤ哲学（数論：例を数える）

トリグナ(3つの性質)

ラジャス	激質；王様の性質
サットヴァ	純質；バランス
タマス	弱質；陰の性質

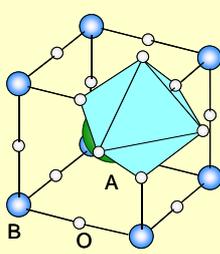


インテリジェント 触媒

- 環境変化を敏感に察知して
- 自らの構造や機能を変え
- 常に適切な性能を発揮する **触媒**

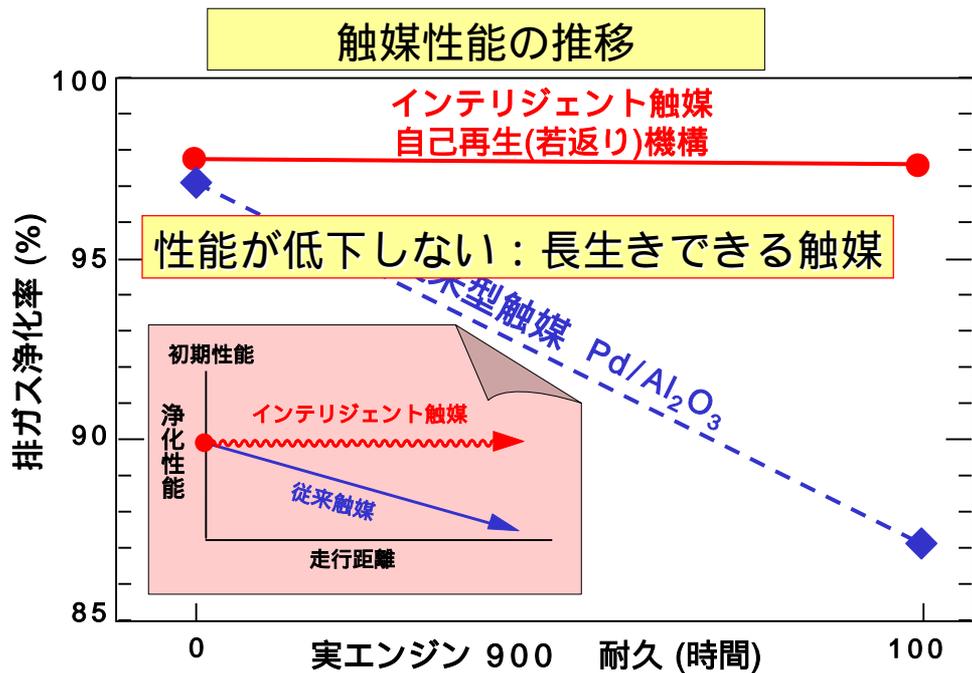
インテリジェント材料フォーラム
1990年5月

使用過程中、自己再生できる触媒

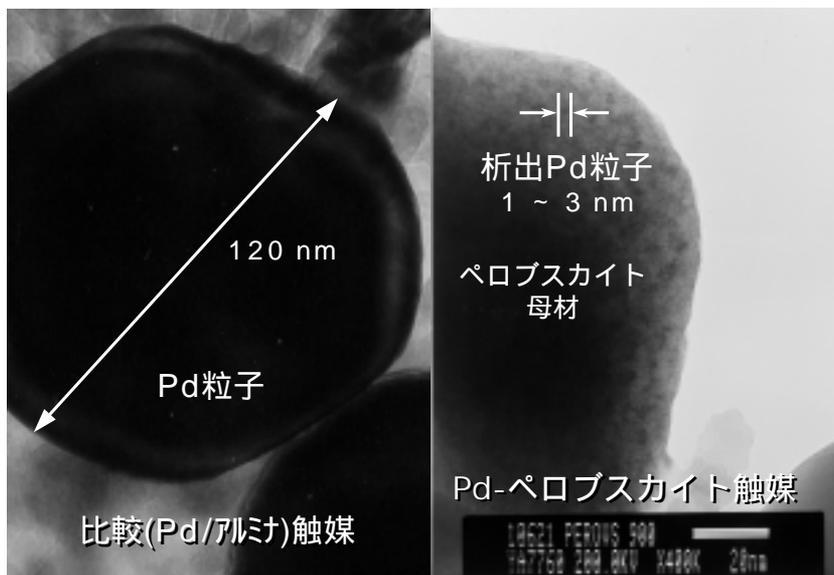


ペロブスカイト型構造

ABO₃



パラジウム粒径の比較 (900 × 100時間耐久後)



透過型電子顕微鏡観察 40万倍 ご協力：(株)豊田中央研究所 分析・計測部

SPring-8(大型放射光施設)

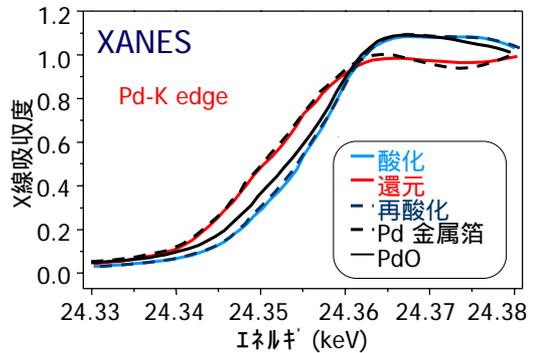
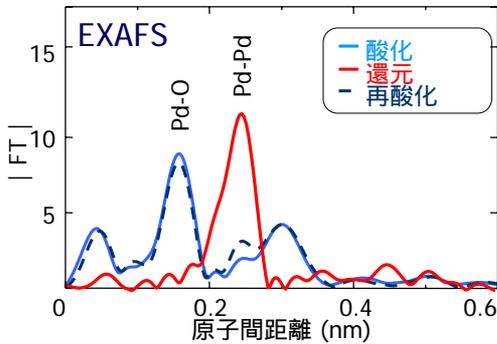


蓄積リング：加速エネルギー - 8 GeV

共同研究 日本原子力研究所 構造物性研究グループ BL14B1

X線吸収微細構造解析(XAFS)

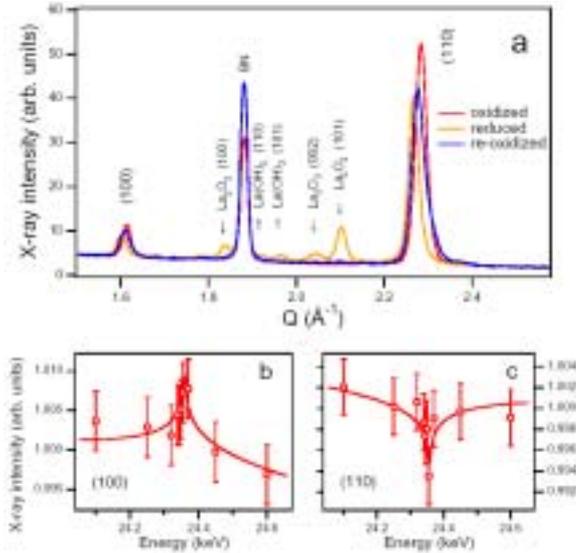
原子レベルでの高度な構造解析



- 酸化状態では酸素6配位ペロブスカイトのBサイト
- 還元状態では金属粒子

- 酸化状態ではPdOよりも高酸化状態(異常原子価)
- 還元状態では金属(析出)

X線回折と異常散乱測定

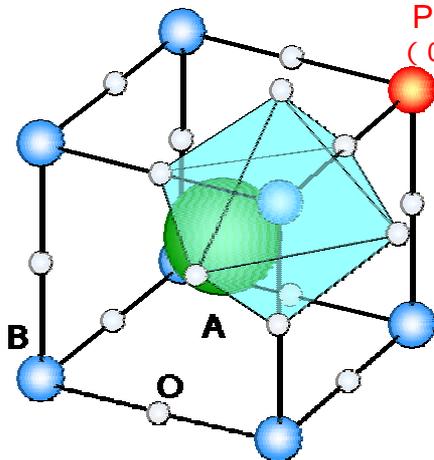


Bragg反射
の構造因子

$$F(100) \propto |f_A - f_B - f_O|, F(110) \propto |f_A + f_B - f_O|$$

自己再生機能

ペロブスカイト型酸化物



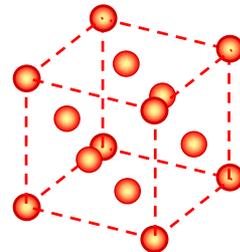
Pdイオン
(0.1 ナノメートル)

酸化(固溶)

自己再生機能

還元(析出)

金属Pd粒子
(1 ~ 3 ナノメートル)

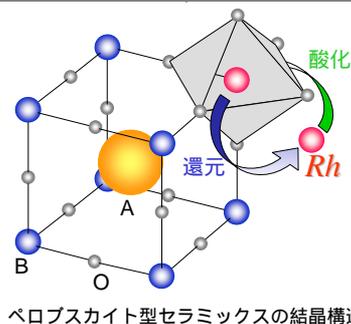
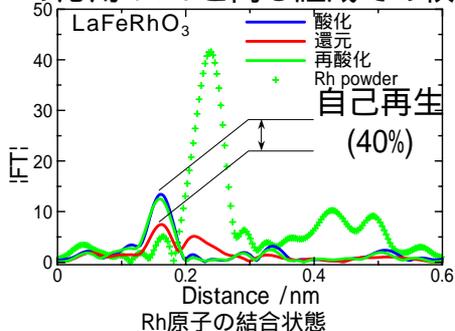


- : Aサイト (La)
- : Bサイト (Fe)
- : Bサイト (Pd)
- : 酸素

自己再生メカニズムを科学誌ネイチャーに報告(2002)

インテリジェント触媒(Pd)から スーパーインテリジェント触媒(Pt・Rh・Pd)の開発へ

Rhへの応用：Pdと同じ組成での検討



Pdと同じ組成では、Rhの自己再生率低い

【貴金属の特性】

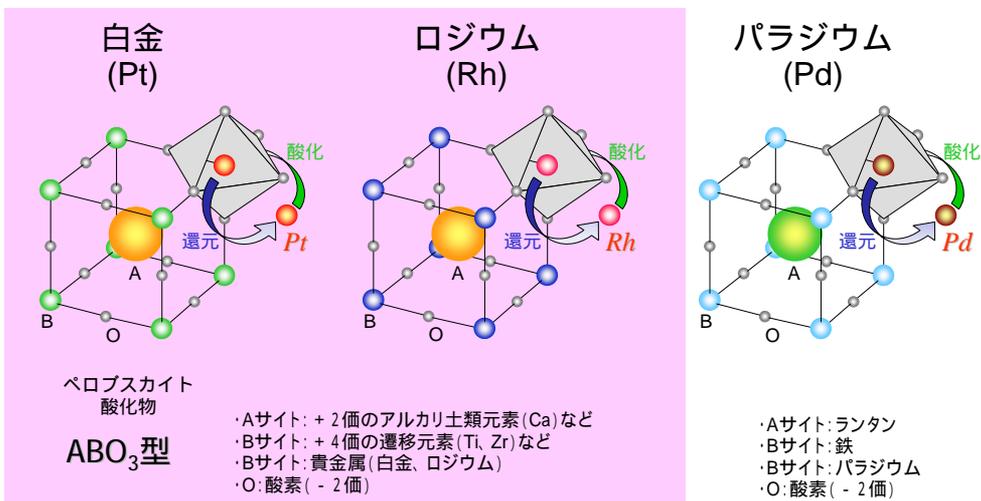
ロジウム：酸化物安定で金属になりたがらない

⇒ペロブスカイトの中で少し不安定になるよう設計

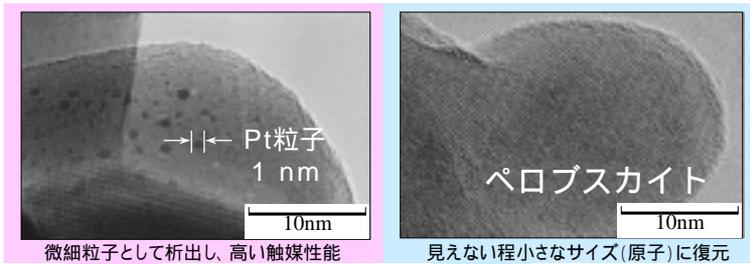
白金：500 以上では金属になってしまう

⇒ペロブスカイトの中に封じ込める設計

スーパーインテリジェント触媒 自己再生の結晶モデル



触媒材料としては使用例のない新規材料を開発し、
100%の自己再生率を達成



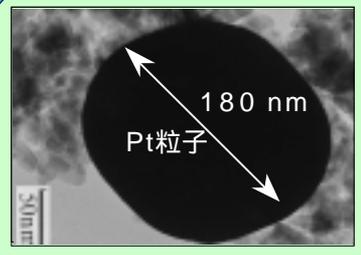
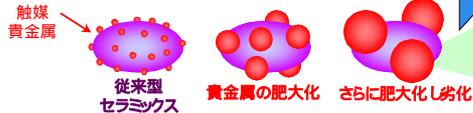
微細粒子として析出し、高い触媒性能

見えない程小さなサイズ(原子)に復元

スーパーインテリジェント触媒
 原子レベル複合
 1-3ナノメートルの金属粒子析出
 原子レベルに復元



従来型触媒



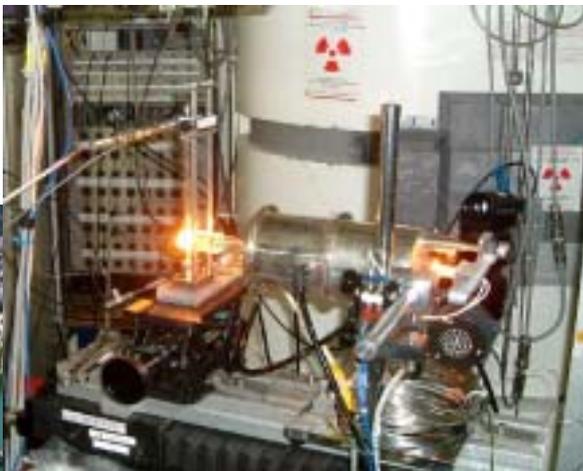
排出ガス中の貴金属状態と
 エンジン耐久後の白金粒子の電子顕微鏡写真

自己再生レスポンスの解明

世界最速の時間分解能(10ミリ秒)を有する欧州大型放射光施設(仏,ESRF)に
 当社自作反応装置を持ち込み実施



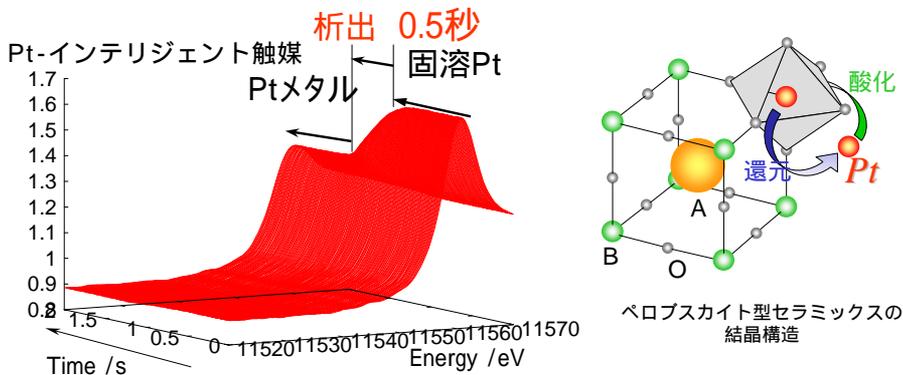
ESRF (仏 グルノーブル)
 European Synchrotron Radiation Facility



自己再生レスポンス解析実験
 ESRF(ID24)

自己再生レスポンスの解明

酸化（リーン）から還元（リッチ）雰囲気へガスを切り替えPtの状態を解析



酸化から還元雰囲気へのPtの構造変化

構造変化が0.5秒と非常に高速
実環境(1~4Hzの揺らぎ)に対応した自己再生レスポンス

まとめ

1. 全ての触媒貴金属が自己再生する
スーパーインテリジェント触媒を開発
2. 時分割DXAFSにより、A/F変動に応じた実環境の
自己再生レスポンスをミリ秒オーダーで測定
3. 白金・ロジウムとも自己再生機能により、
貴金属が微細に分散する事を実証
4. 触媒 1 個/台の使用で4ツ星達成し
貴金属使用量を75%低減

