

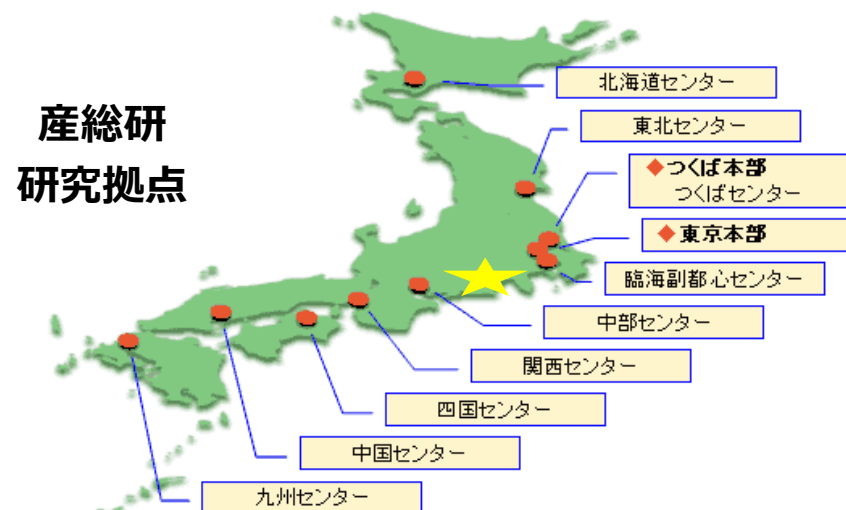
A central graphic shows two silhouetted figures in business suits shaking hands. Between them is a glowing globe of the Earth. The background is a dark blue grid pattern.

XAFSを利用した環境浄化触媒の 構造と反応過程の研究

産総研 サステナブルマテリアル研究部門
多井 豊

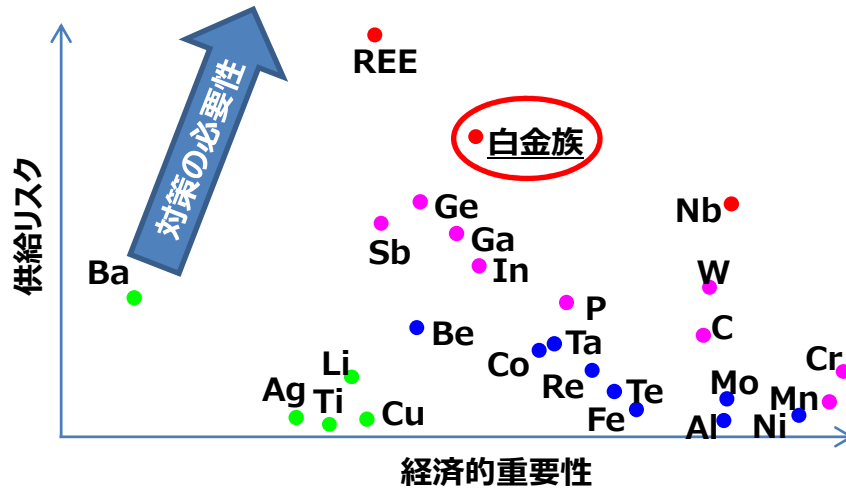
講演内容

- 研究の背景
- 低温酸化触媒の創製
触媒構造と形成過程
反応過程の解析
- 銀系PM₁₀燃焼触媒の最適化
PM₁₀燃焼過程の解析



触媒に用いられるレアメタル

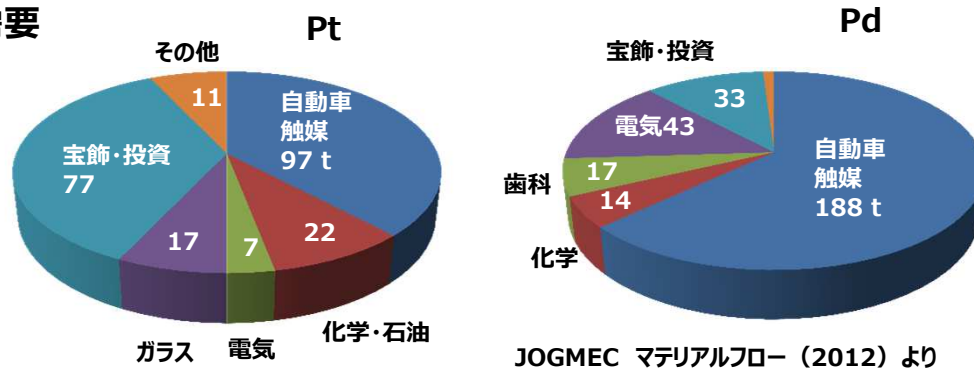
○白金族の重要性とリスク



Critical raw materials for the EU (2010) より抜粋

白金族は我が国のみならず、世界的に重要性高い鉱種とされている。

○需要



JOGMEC マテリアルフロー (2012) より

工業用途では自動車排ガス浄化触媒が群を抜く。

Ptに関しては、将来的な燃料電池需要の増大も想定される。

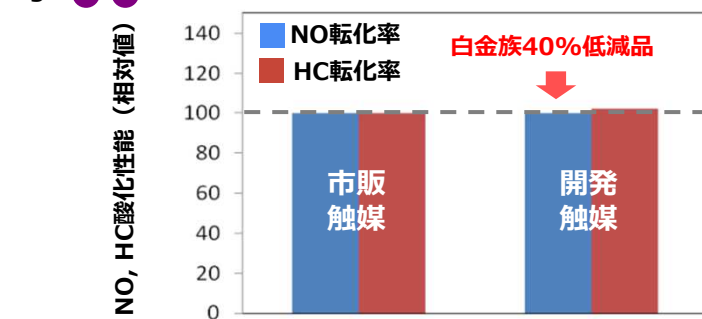
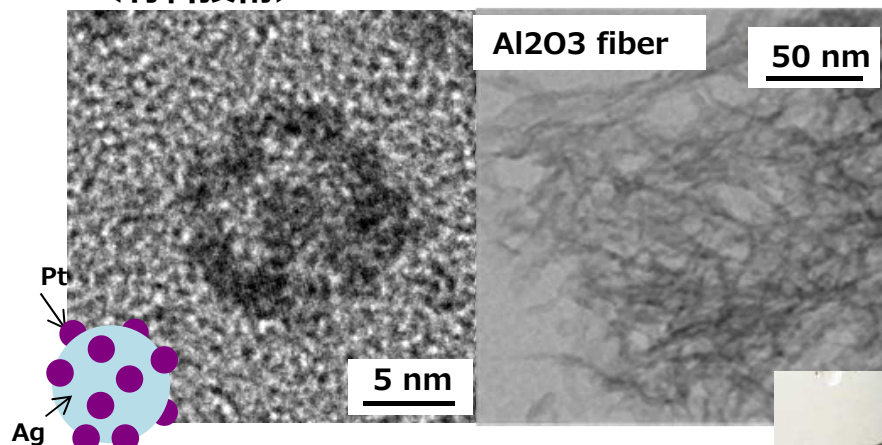
鉱種	用途
Co	石油精製・脱硫
Mo	石油精製・脱硫、有機酸製造
Ni	石油精製・脱硫、水素化、水蒸気改質、
W	石油精製・脱硫、メタセシス
Pd	水素化、酸化、自動車、VOC、FC
Pt	水素化、酸化、異性化、自動車、VOC、FC
Rh	自動車
Ce	自動車、FCC
V	有機酸製造
Cr	VOC除去
Mn	オゾンの分解

白金族省使用化に向けた取り組み

— 特徴ある材料調製技術を基軸に白金族資源の有効利用のための研究を推進 —

- 主な研究内容：(1) ディーゼル排ガス浄化触媒の白金族使用量低減化技術の開発
(2) 三元触媒におけるセリウム有効利用技術の開発
(3) 低温酸化触媒の高性能化に関する研究開発

<材料技術>



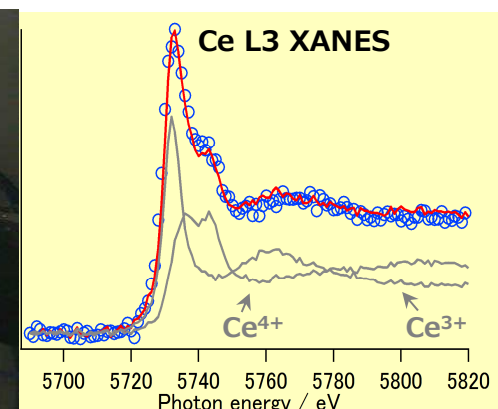
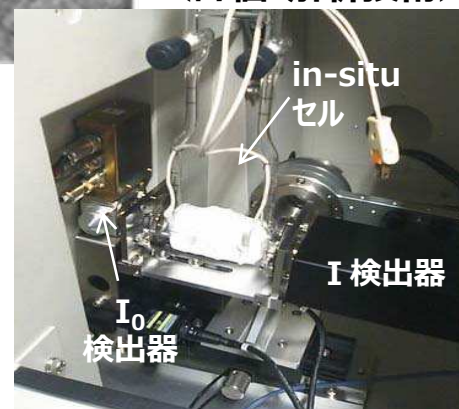
成果例：ディーゼル酸化触媒性能

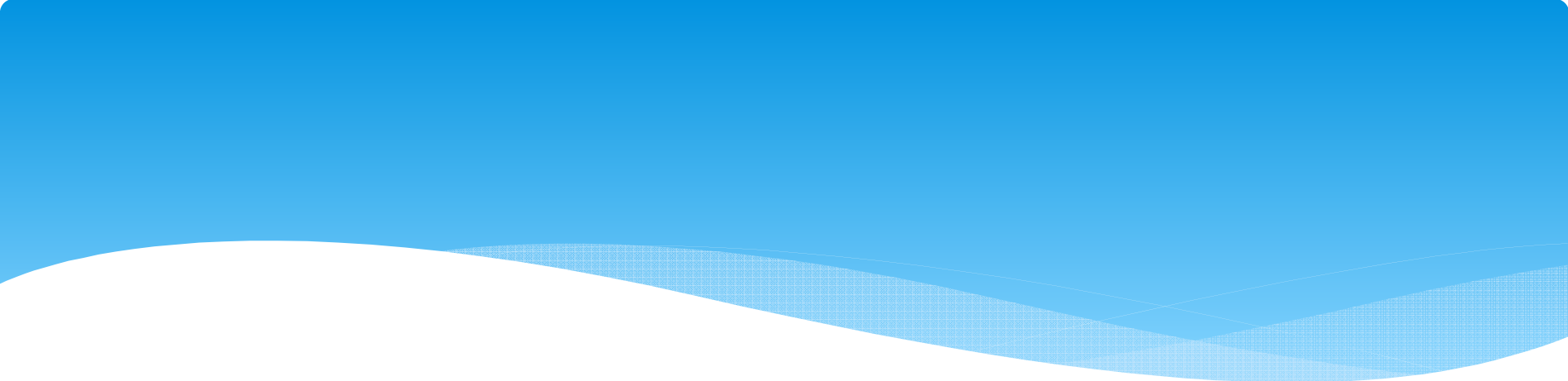
成果例：セリア材の酸素吸蔵放出能 (OSC)

試料	市販品	開発材A
OSC*	51	73

*) 単位は $\mu\text{mol-O}_2/\text{g-CeO}_2$ 、耐久処理後

<評価・解析技術>





高活性低温酸化触媒の創製

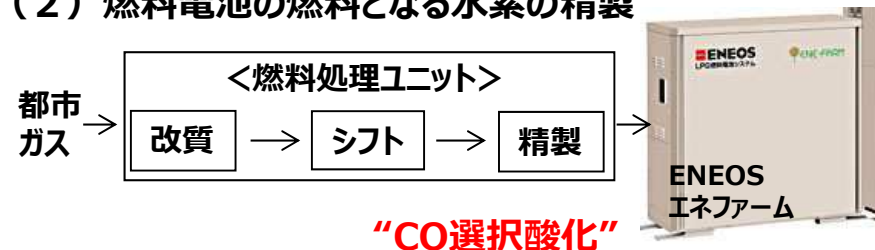
白金触媒の低温酸化能力向上

低温酸化反応の用途例

(1) 屋内環境中のCO除去



(2) 燃料電池の燃料となる水素の精製



(3) 冷蔵・冷凍庫内のエチレン除去 (腐敗防止)



従来技術

触媒	特徴
従来型担持Pt触媒	×100℃以下では低活性
担持Au触媒	○室温以下で最も高活性 ×長期の耐久性に課題
レアース酸化物担持Pt触媒	○高い耐久性 ×Pt使用量大
酸化コバルトナノロッド	○室温以下で動作 ×耐久性に課題 ×特殊な作製法

低貴金属量で活性と耐久性を
両立する触媒が望まれる。

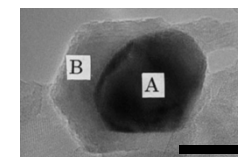
触媒調製の戦略

1. 鉄成分による助触媒効果を利用

鉄成分には、白金の酸化力を向上させる効果が知られている。

Pt-Fe界面の最適化により低温活性を飛躍的に向上できる可能性がある。

但し、複合化には高温が必要なため、白金が粗大化しやすい。

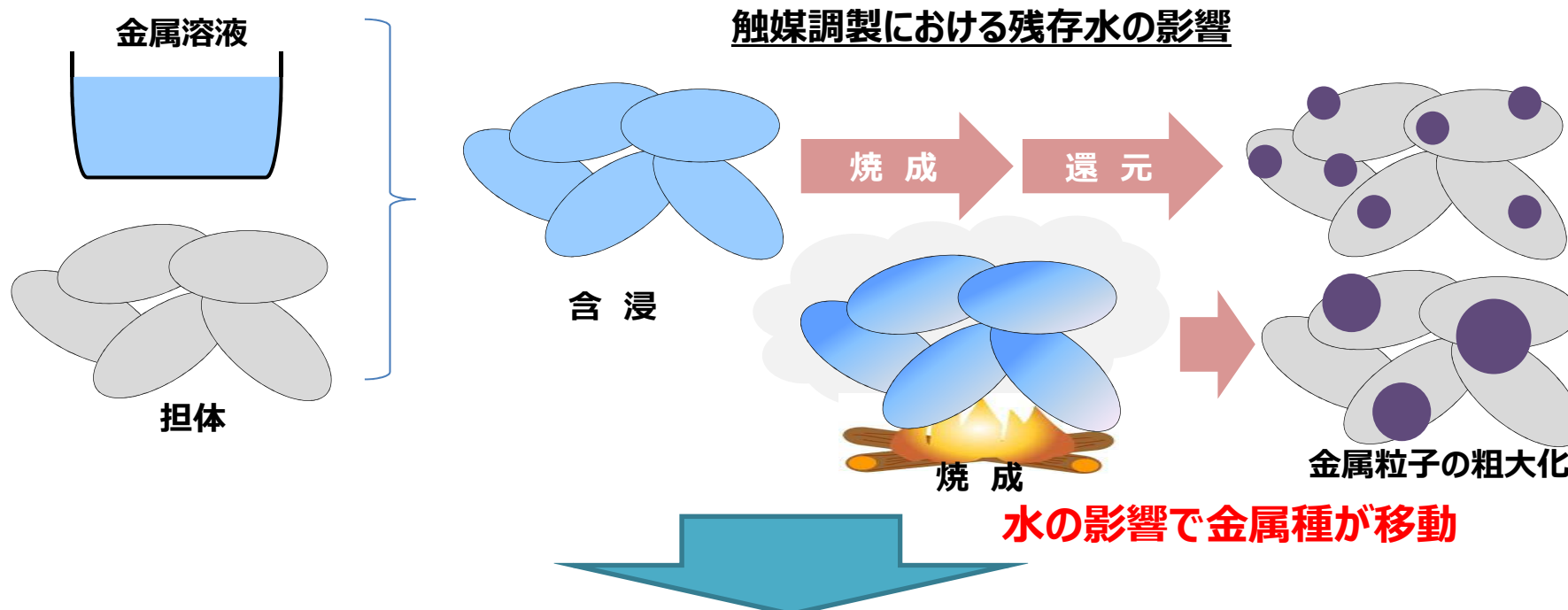


A:Pt
B:FeOx

20 nm

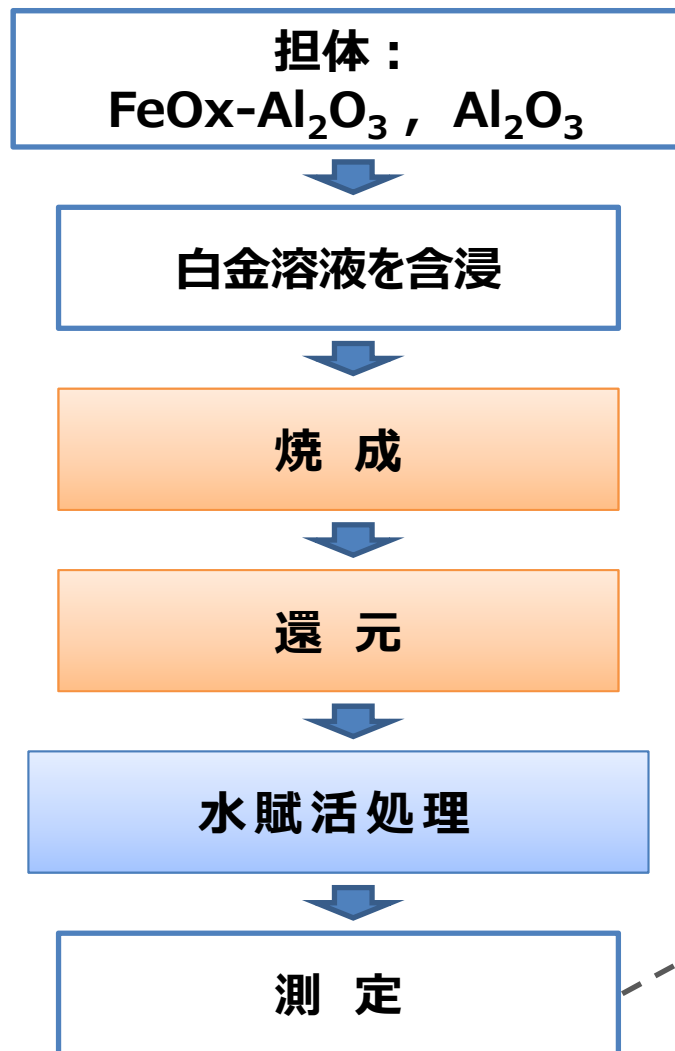
Sakamoto et al.,
Appl. Catal. B (1999)

2. 調製時に水を利用



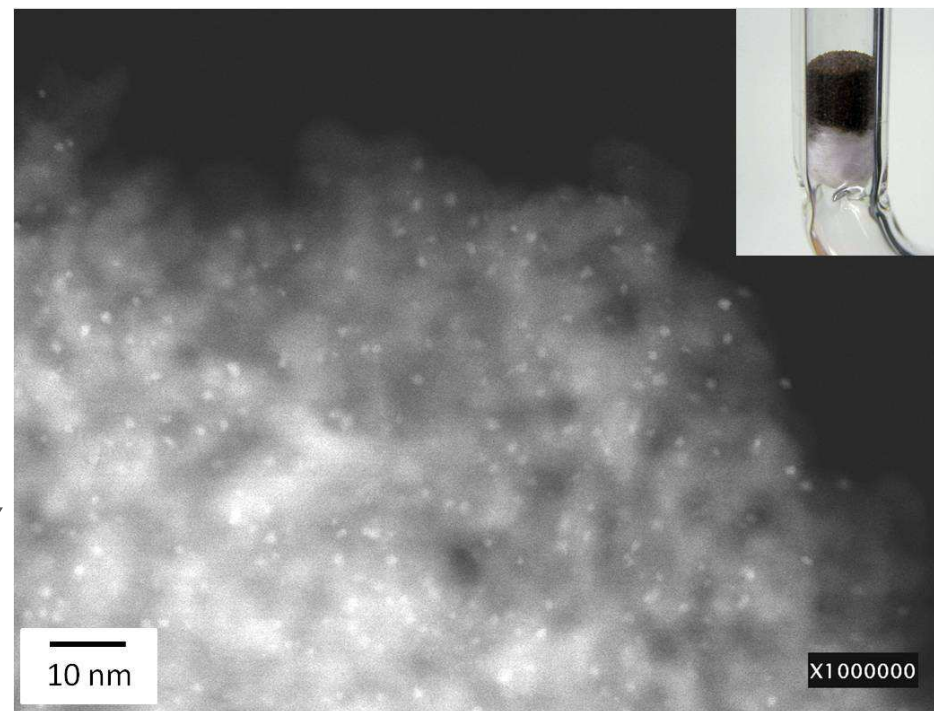
水による白金種の移動を利用して白金と鉄成分のコンタクトを最適化

触媒調製



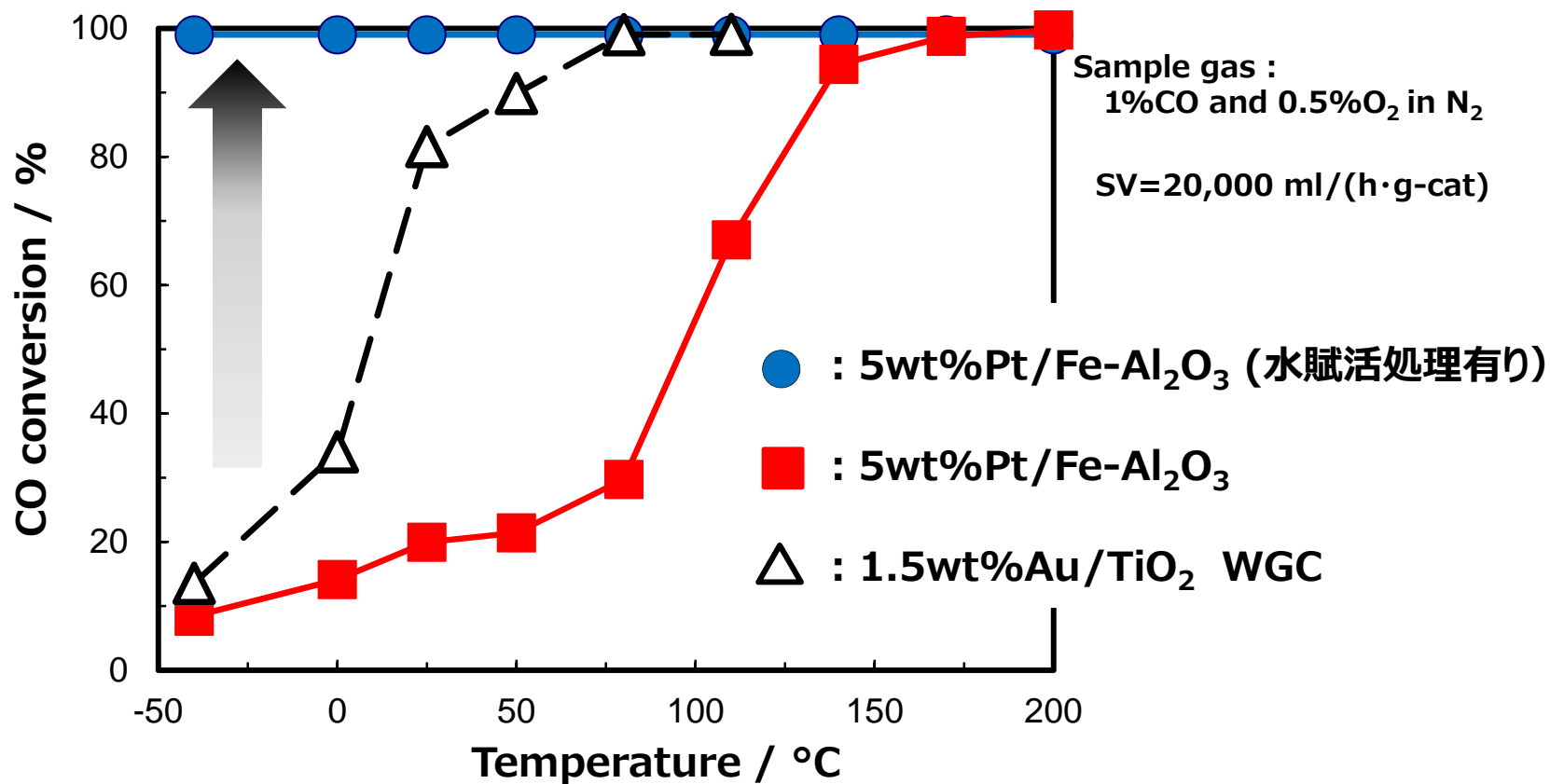
(Fe = 0.48wt%, 0.02wt%, <0.01wt%)

調製触媒の実体写真とHAADF-STEM像



Hitachi HD2700

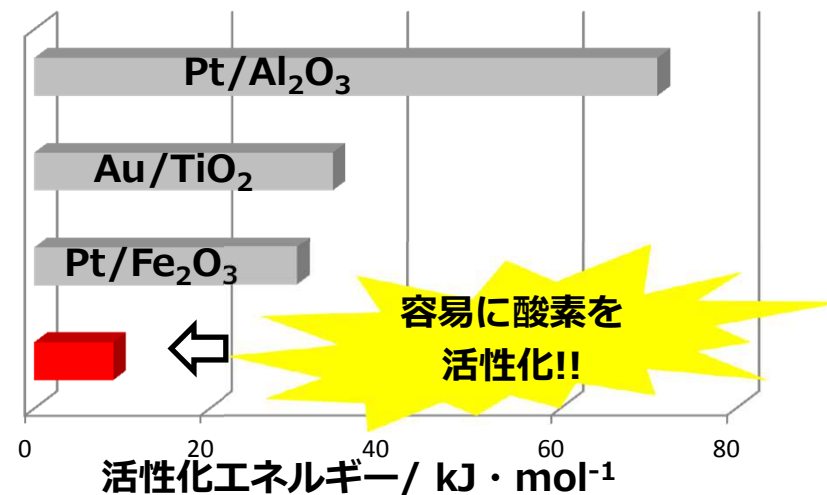
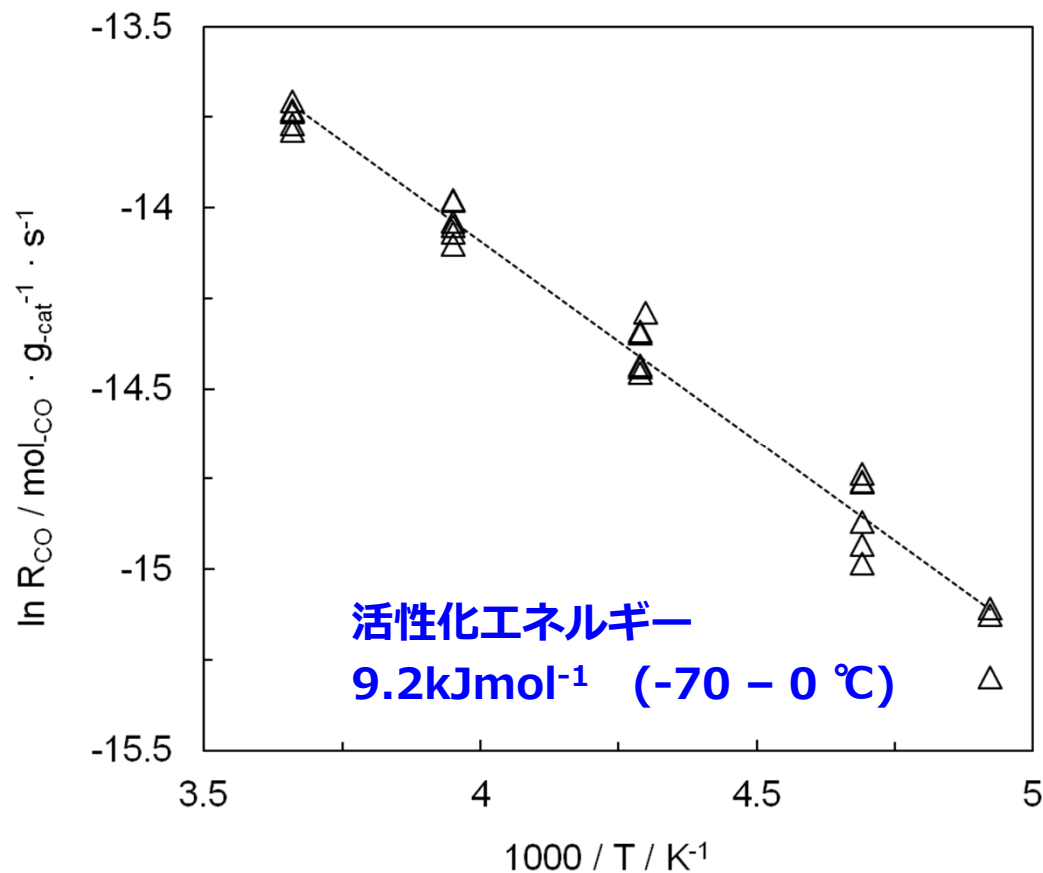
CO酸化活性：処理方法依存性



水賦活処理により、CO低温酸化活性は大きく向上。

反応の活性化エネルギー

反応ガス: 1%CO and 0.5%O₂ in N₂



従来触媒と比較して活性化エネルギーが格段に小さい

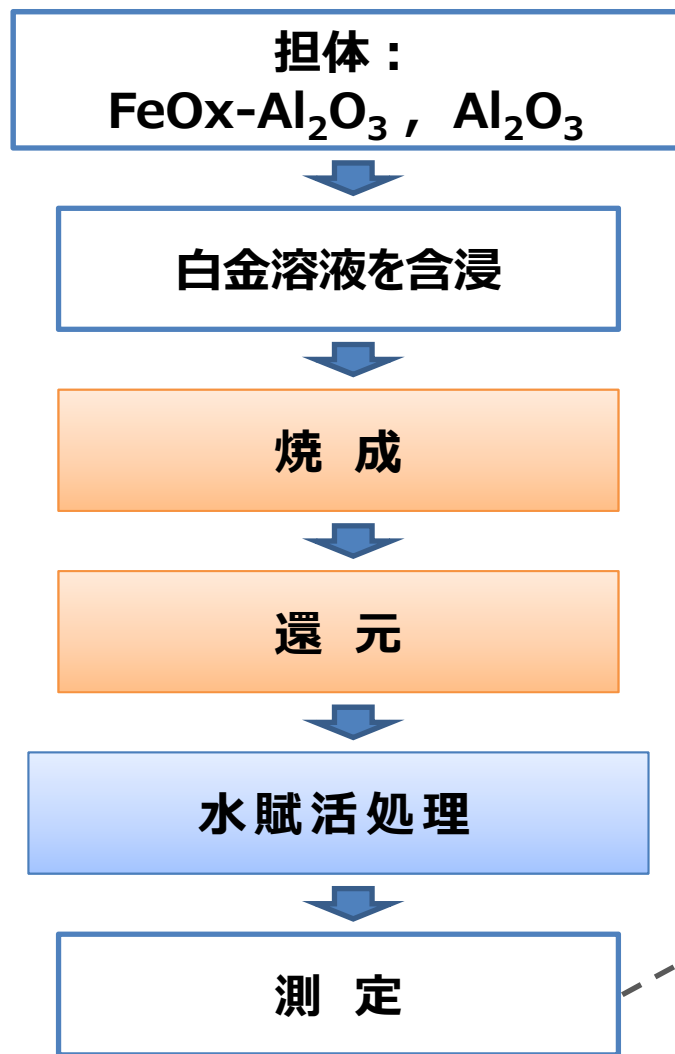
CO酸化活性: TOF 比較

– 触媒金属の本質的な活性を比較するため、表面金属原子1個あたりの反応速度を比較 –

Sample	Metal diameter (nm)	TOF (1/s) at 0 °C	TOF (1/s) at -40 °C
AIST開発触媒 Pt0.25wt%	1.4	0.165	0.139
Au1.5wt%/TiO ₂ (WGC Au-Ti#02-6)	3.8 nm	0.0436	0.0132
Pt5wt%/Al ₂ O ₃ (市販品)	≈2 nm	0.0014	-----
Pt5wt%/α-Fe ₂ O ₃	≈1.8 nm	0.0036	0.0029

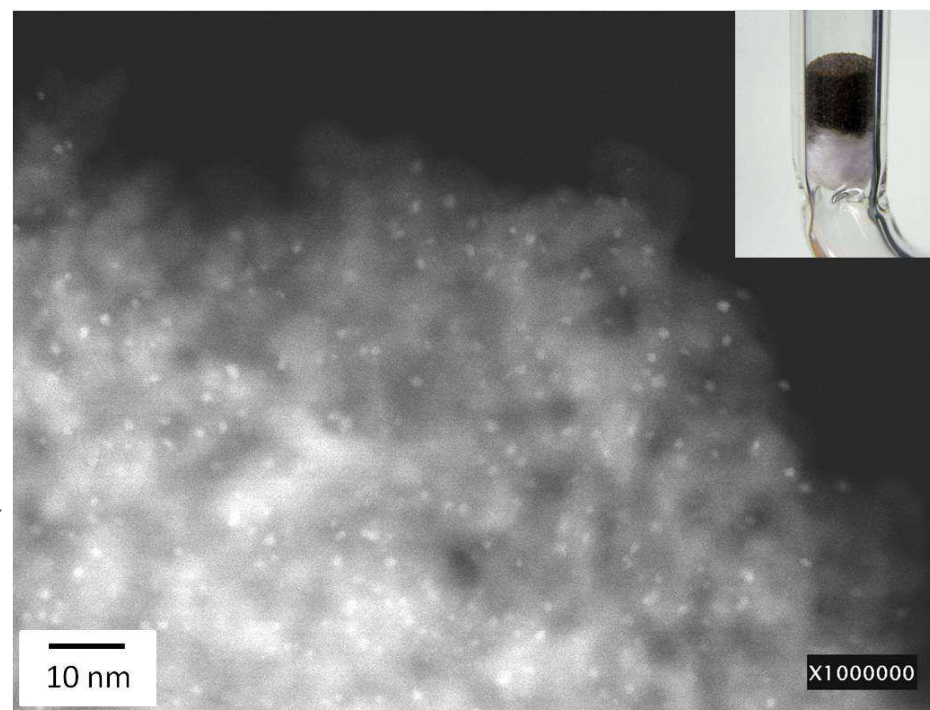
TOF (turnover frequency)
: 表面金属原子一個あたりの反応速度

触媒調製



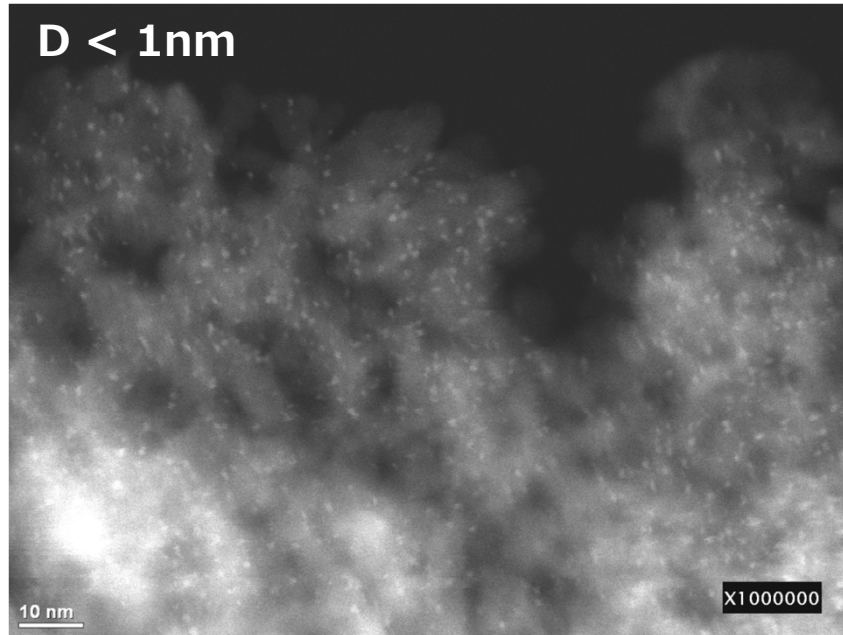
(Fe = 0.48wt%, 0.02wt%, <0.01wt%)

調製触媒の実体写真とHAADF-STEM像

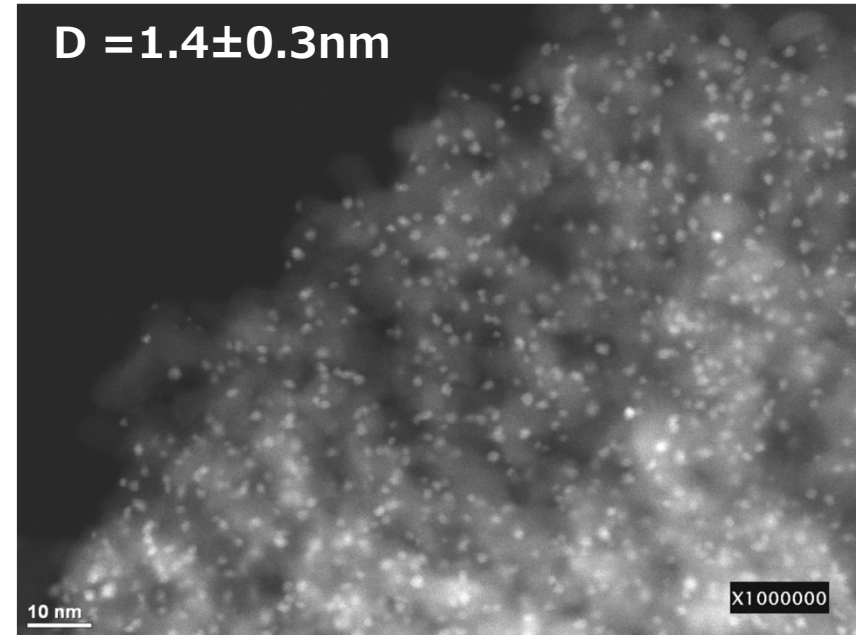


水賦活処理の効果

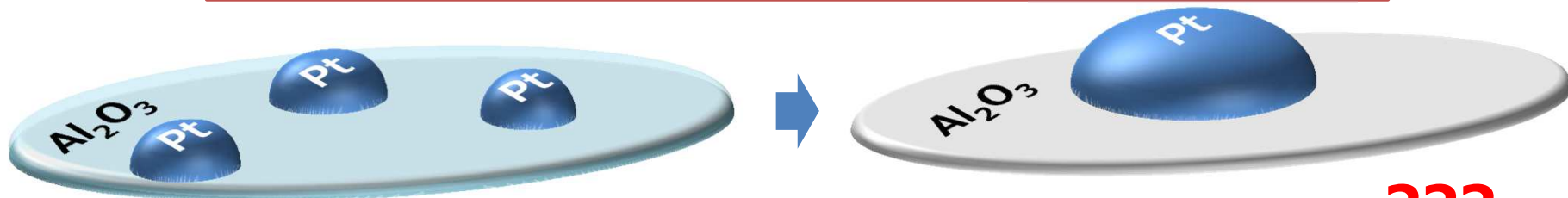
処理前



処理後

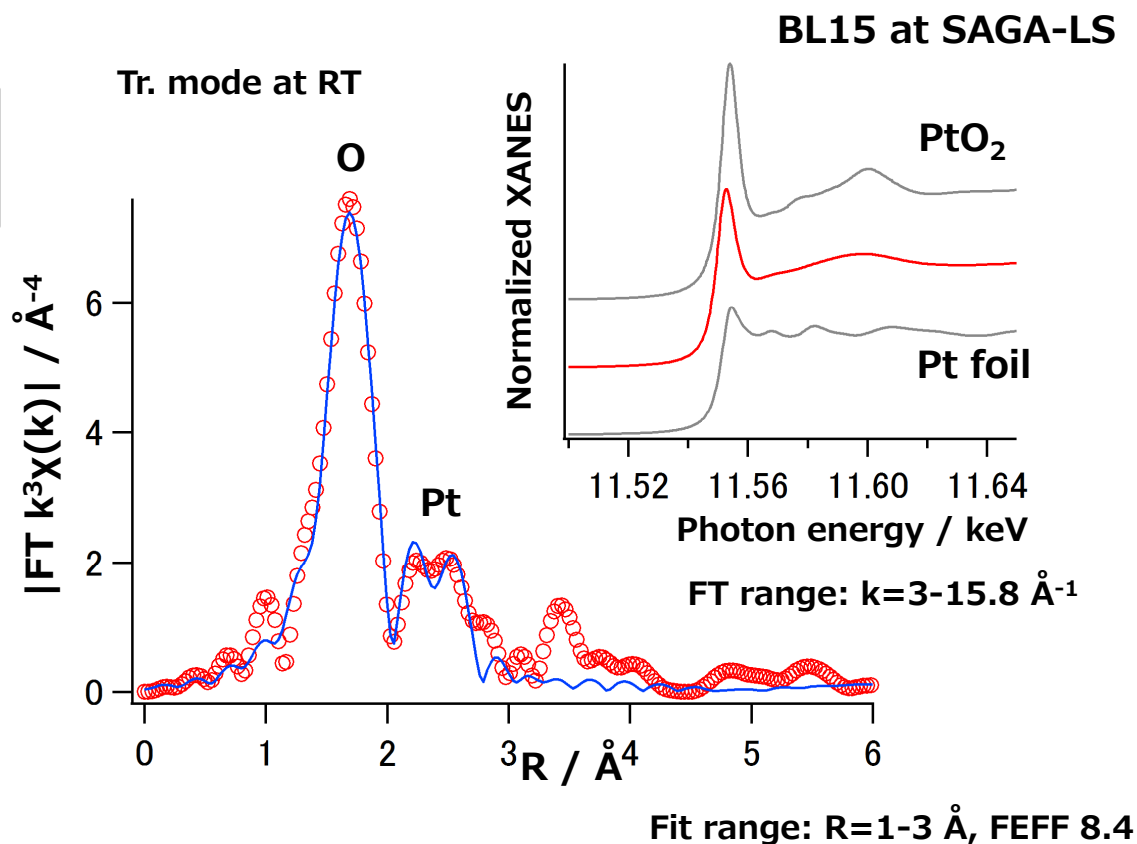
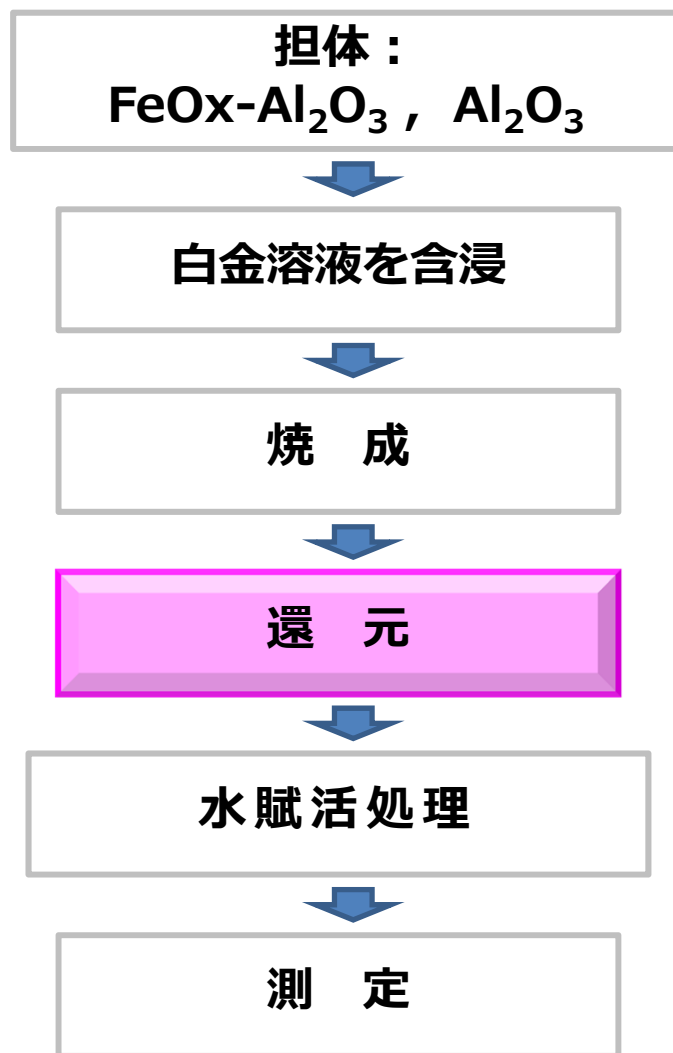


水賦活処理によりPt 種の移動が促進されている。



???

還元後の触媒構造: Pt L3 XAFS



BS	N	R/Å	ΔE/eV	DW/Å	Rf/%
O	4.2	2.01	17.3	0.067	1.2
Pt	0.8	2.53	0.95	0.063	

- Pt-O 配位数 ≈ 4
- 短い Pt-Pt 距離
- 平均 Pt 価数 ≈ 2

白金担持状態の考察

$N_{Pt-O} \approx 4$, $R_{Pt-O} = 2.01 \text{ \AA}$

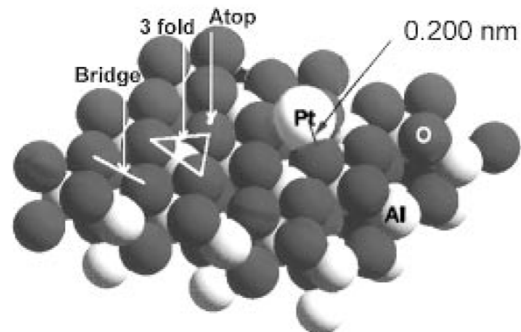
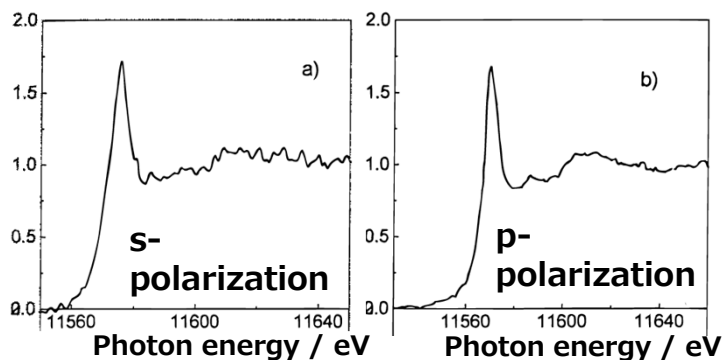
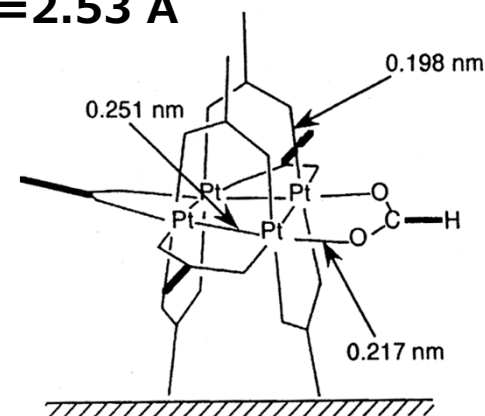


TABLE 1: Curve-Fitting Results for Pt Species A on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$

sample	Pt-O			
	N^*	r/nm	$\Delta\sigma^2/\text{nm}$	$\Delta E/\text{eV}$
p-polarization	3.3 ± 0.5	0.198 ± 0.003	0.001 ± 0.001	3 ± 2
s-polarization	3.0 ± 0.5	0.201 ± 0.003	0.001 ± 0.001	3 ± 2



$R_{Pt-Pt} = 2.53 \text{ \AA}$



W. -J Chun et al., JCS Faraday Trans. 91, 4161 (1995)

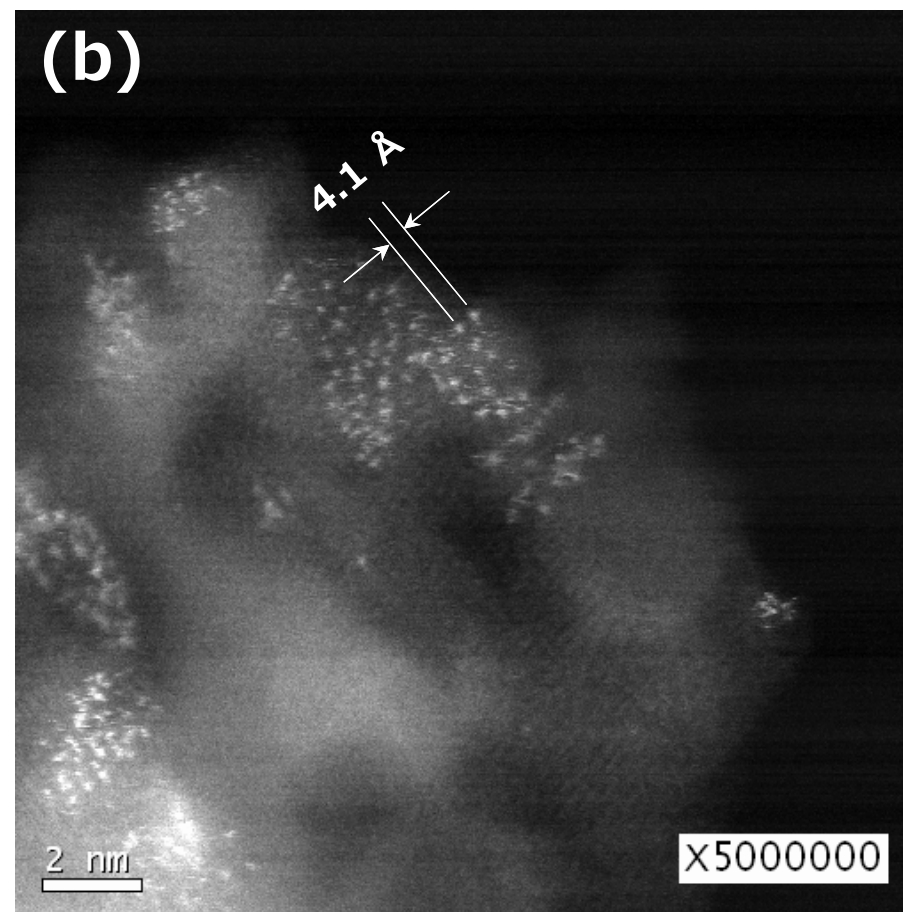
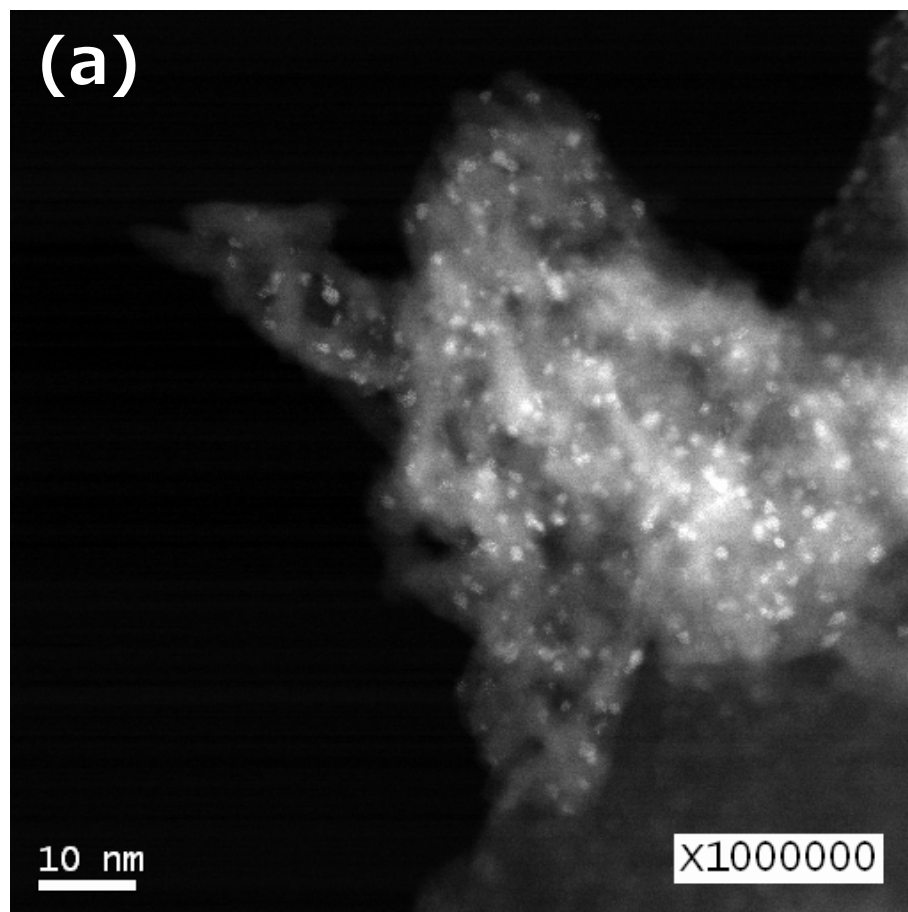
Notation	P_3	P_{4-1}^*	P_{4-2}	P_{5-1}	P_{5-2}	P_{5-3}	P_{6-1}
Structure							
Symmetry	C_{2v}	D_{4h}	C_{2h}	D_{2h}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Bond distance (\AA)	2.47-2.48	2.48	2.51-2.58	2.48	2.45-2.68	2.43-2.51	2.49-2.61
Notation	T_4^*	T_{5-1}	T_{5-2}	T_{6-1}	T_{6-2}	T_{7-1}	T_{7-2}
Structure							
Symmetry	C_s	D_{3h}	C_{4v}	O_h	C_{2v}	C_{2v}	C_1
Bond distance (\AA)	2.56-2.67	2.57-2.63	2.56-2.63	2.61	2.51-2.57	2.53-2.79	2.60-2.73

K. Asakura et al., J. Phys. Chem. B101, 5549 (1997). L. Xiao & L. Wang, J. Phys. Chem. A108, 8605 (2004).

得られたXAFSデータは白金モノマーと微細なクラスターの集合で説明出来る。

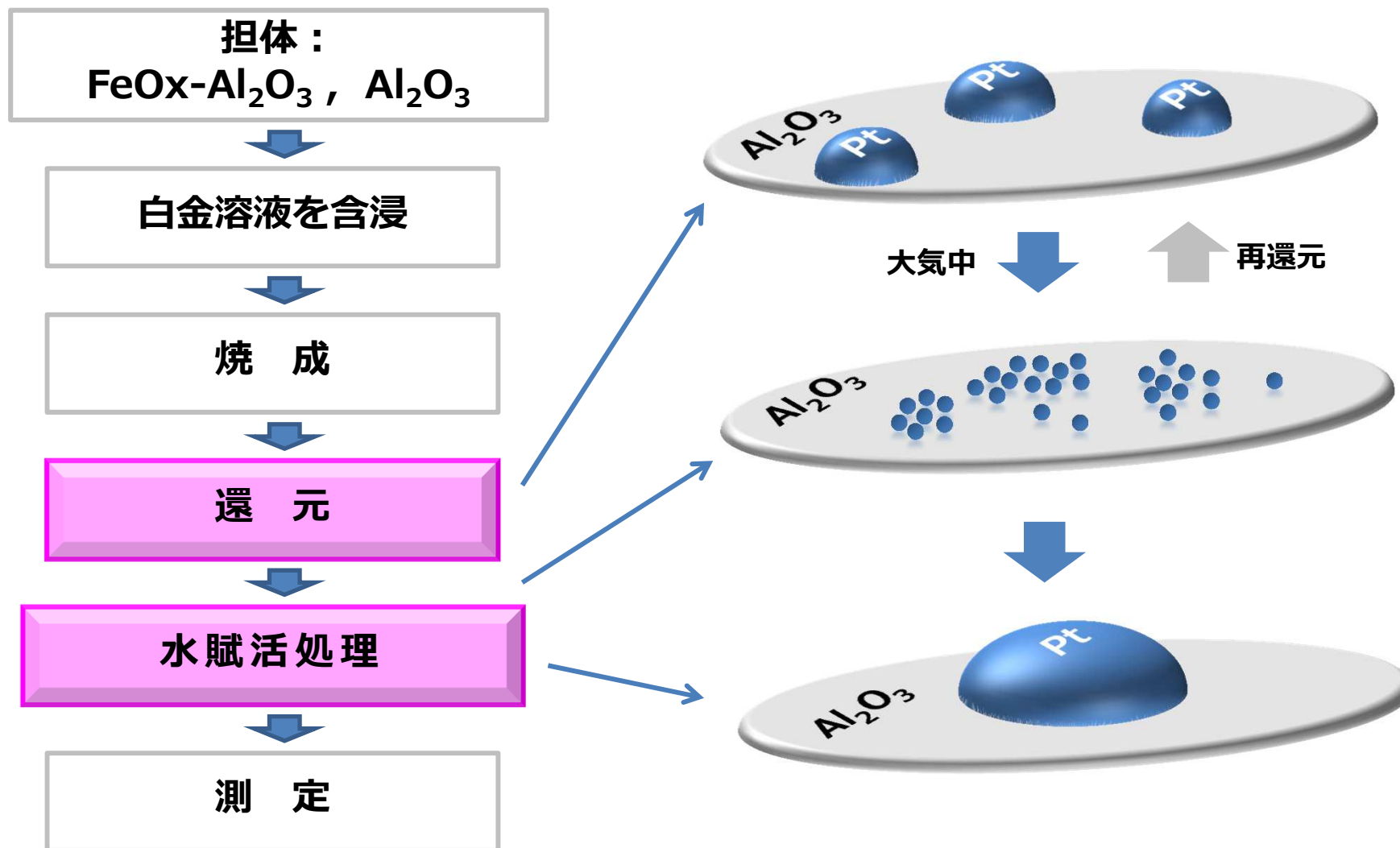
還元後の触媒構造: HAADF-STEM

Hitachi HD-2700 with Cs corrector 200 kV



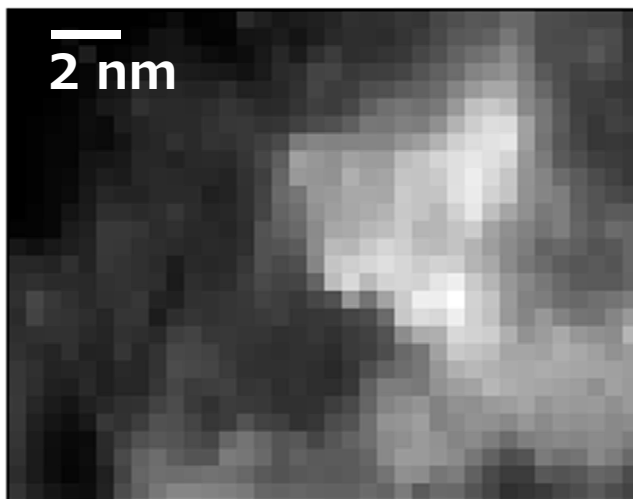
嶋状に分布した白金原子が確認出来る

白金原子の凝集プロセス

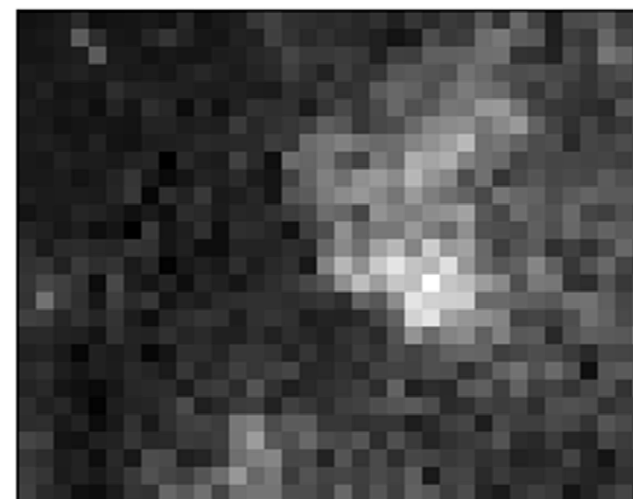


鉄成分の構造 : STEM, EELS

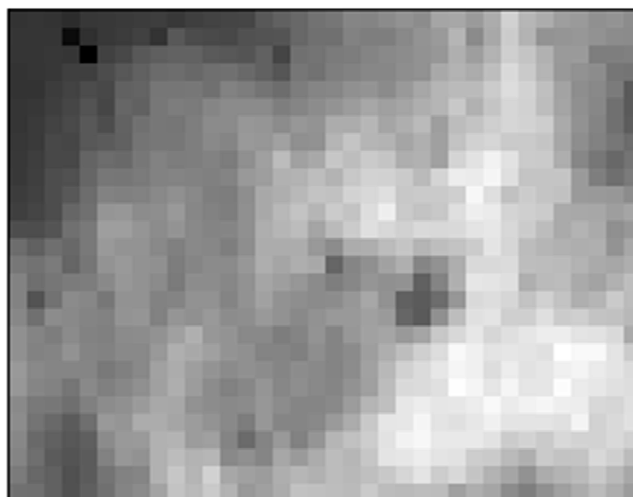
JEOL ARM-200 at NU 80 kV



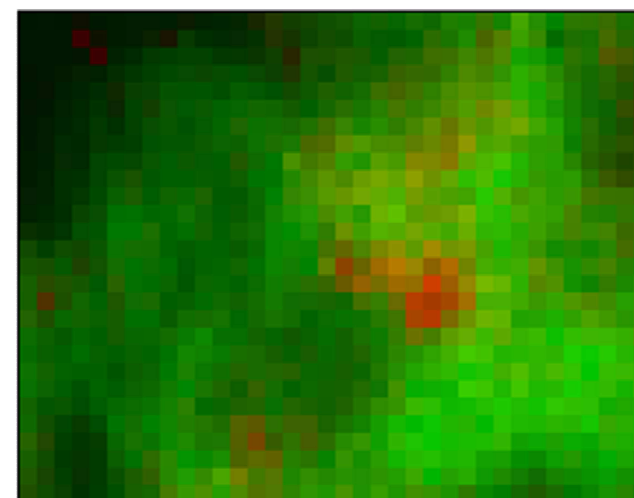
HAADF-STEM



EELS Map (Fe)



EELS Map (Al)

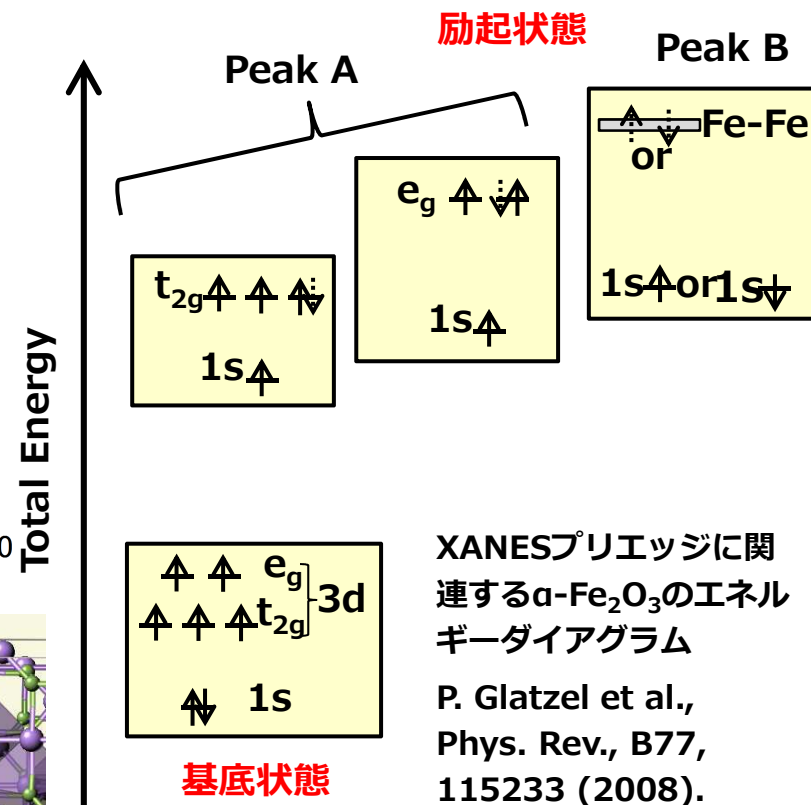
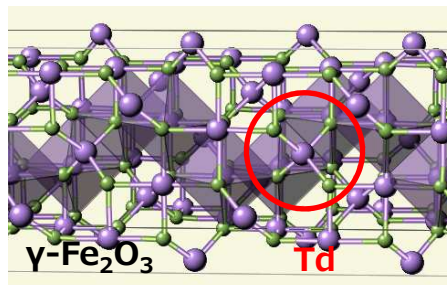
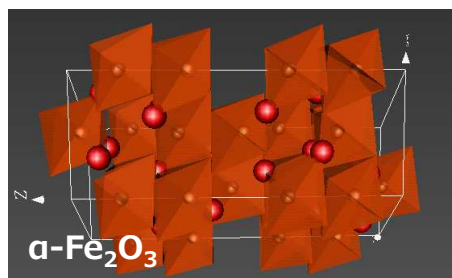
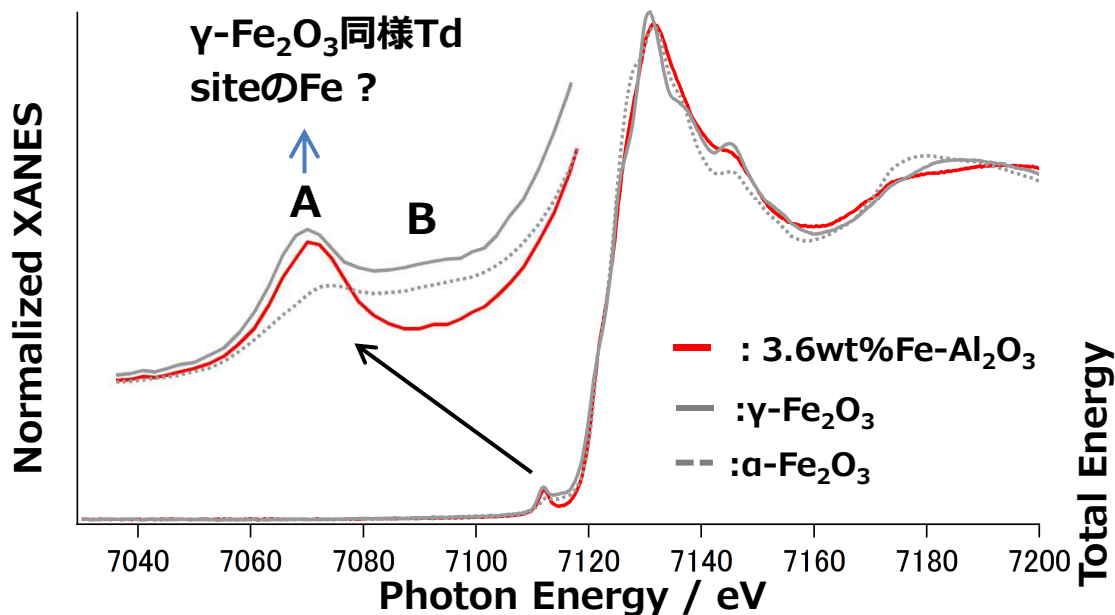


Blend (Red:Fe, Green: Al)

Fe成分はアルミナ粒子の表面に存在すると推定。

鉄成分の構造 : Fe K XANES

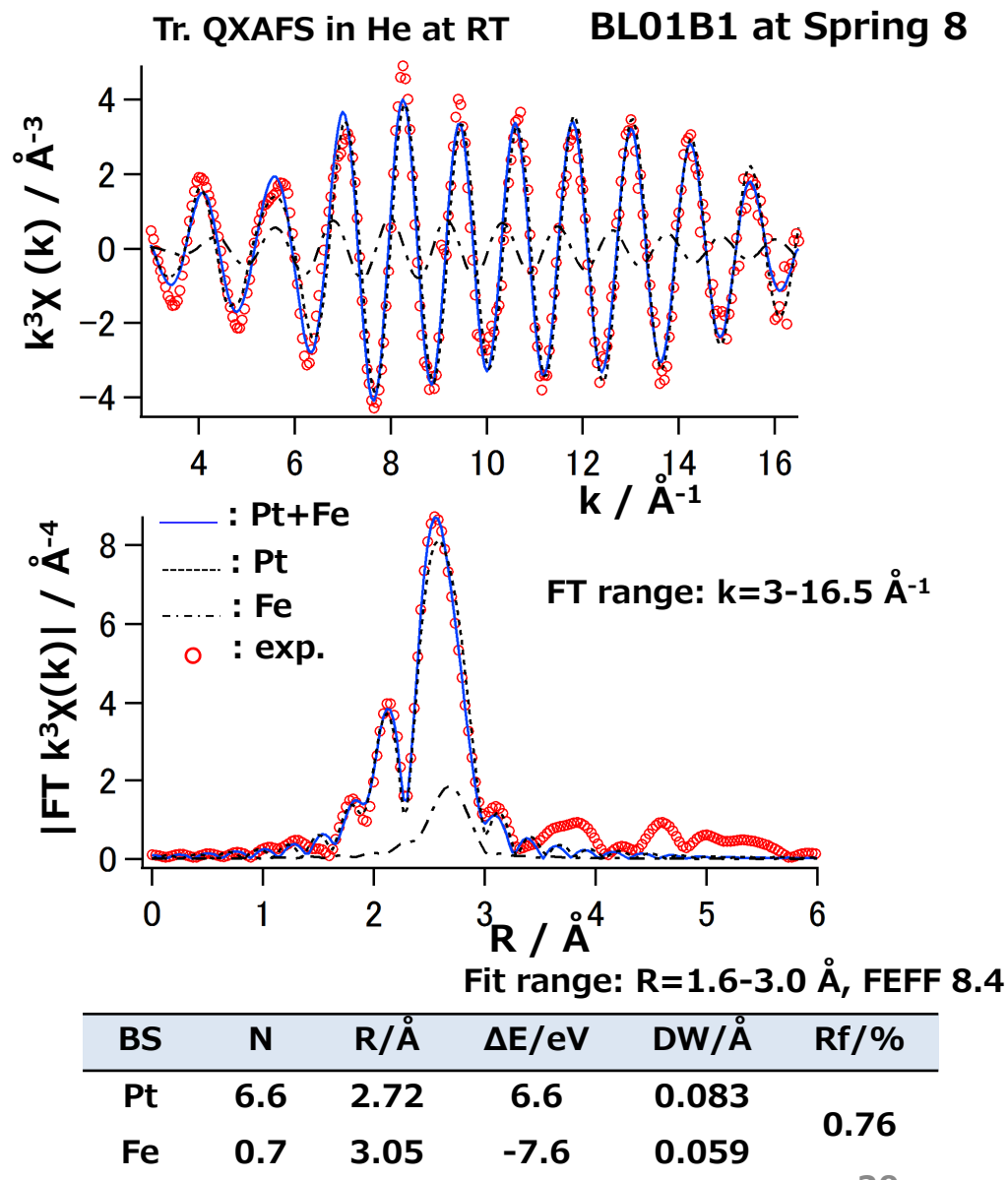
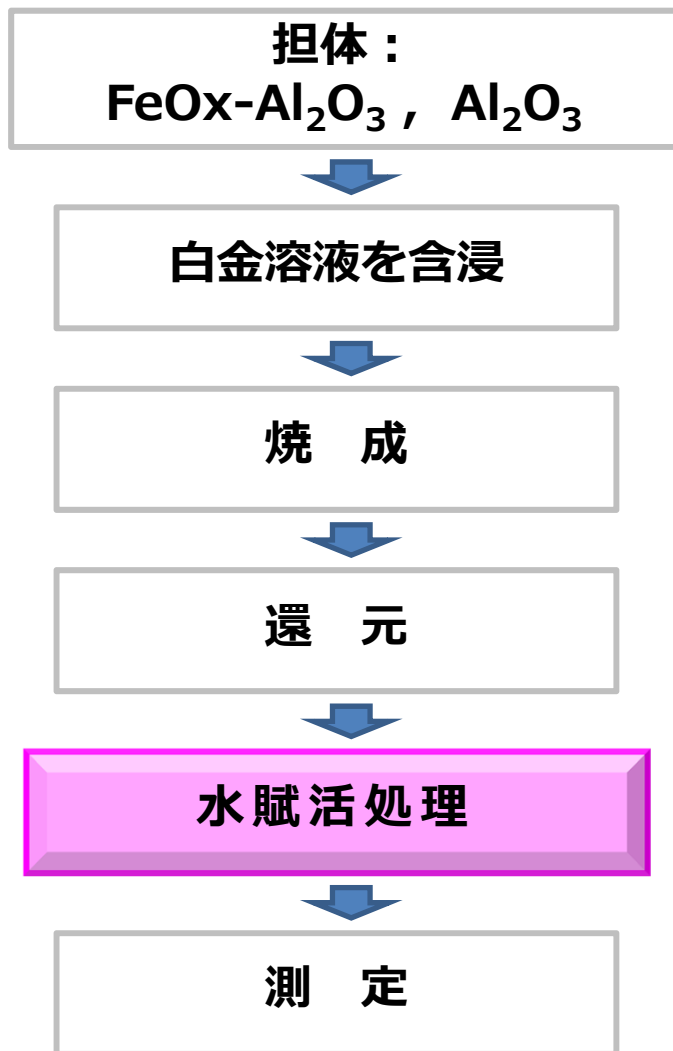
BL14B2 at Spring 8



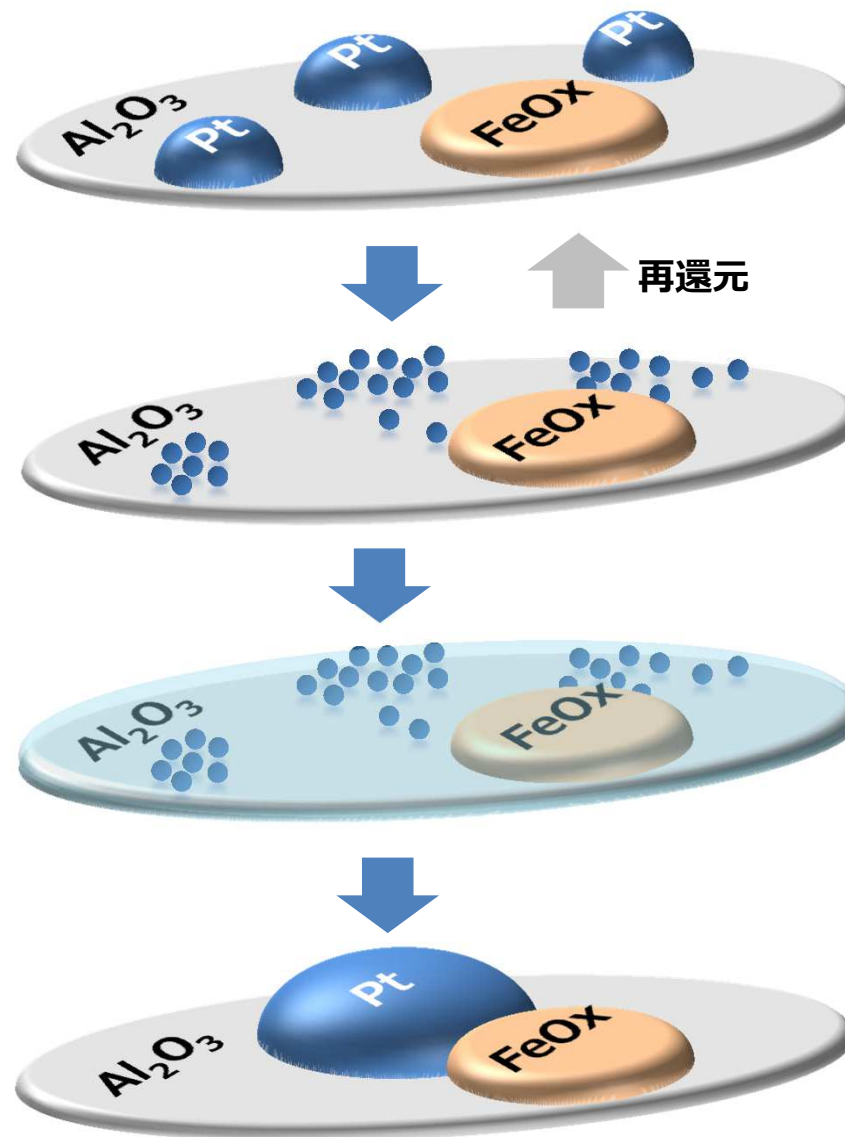
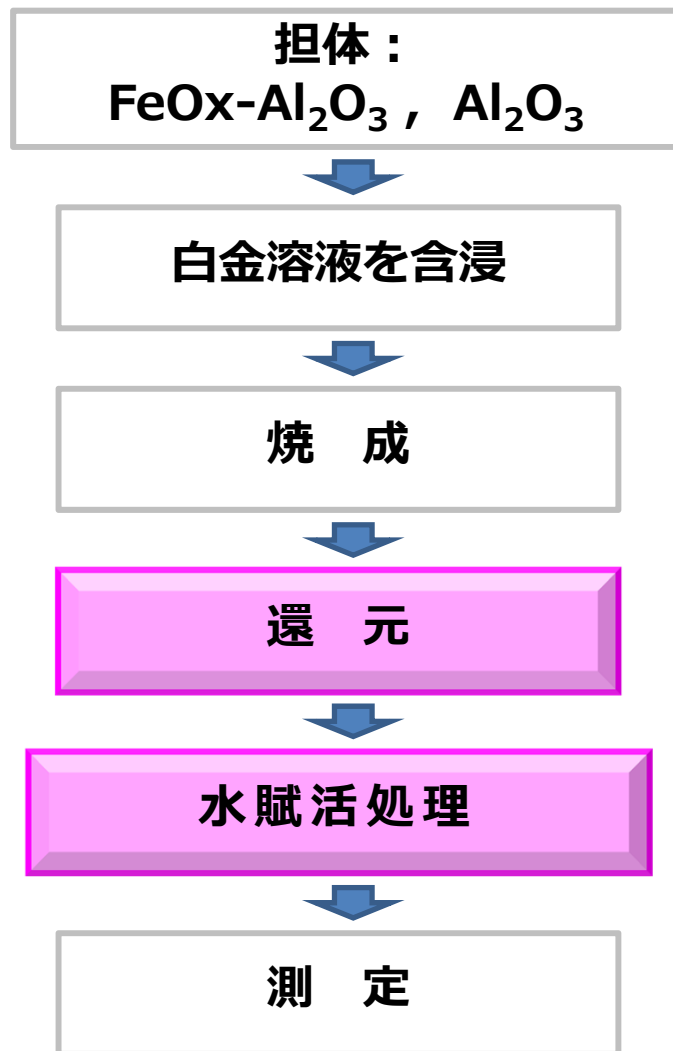
Peak Bが小さい→ドメインが小さい

モノマー、クラスター、モノレイヤーなど低次元の酸化物として存在

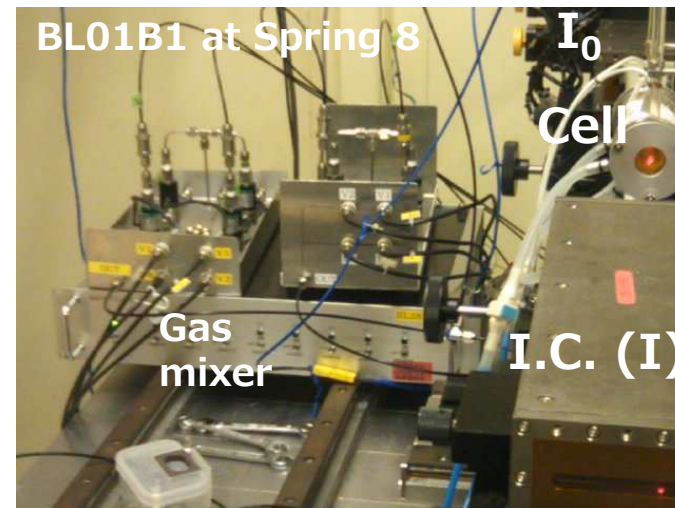
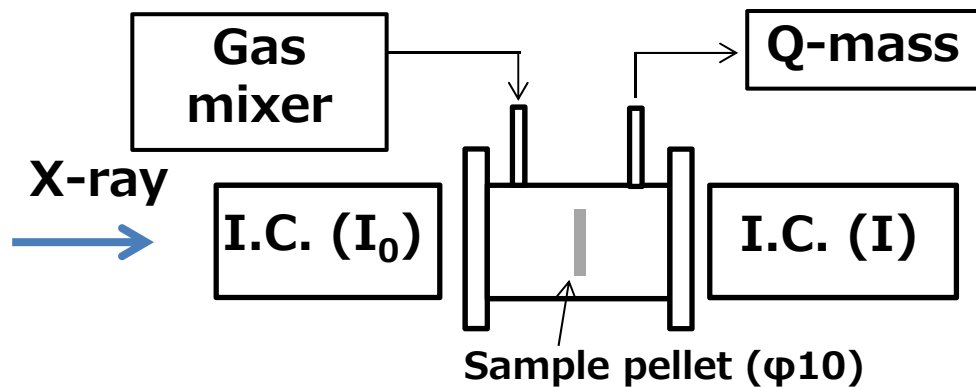
水賦活処理後の触媒構造: Pt L3 XAFS



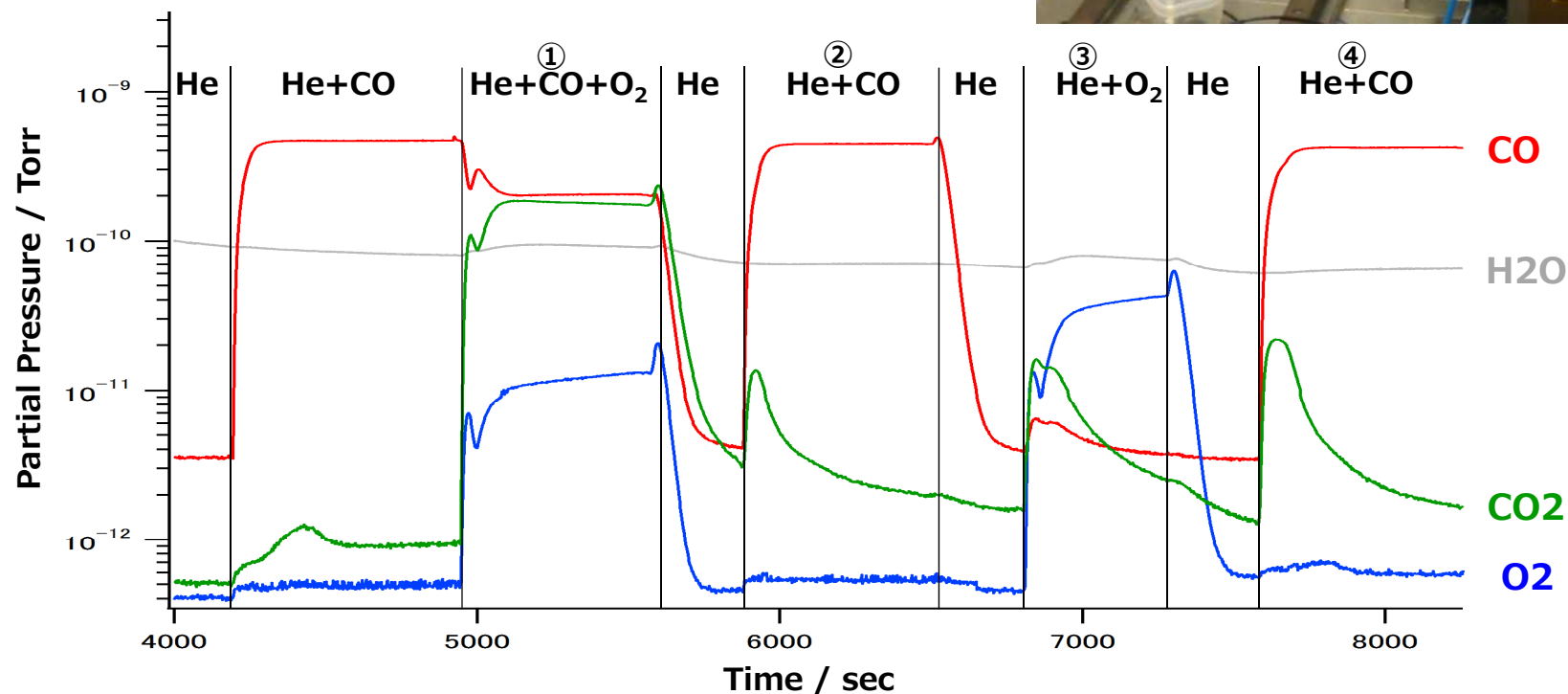
推定される触媒構造形成過程



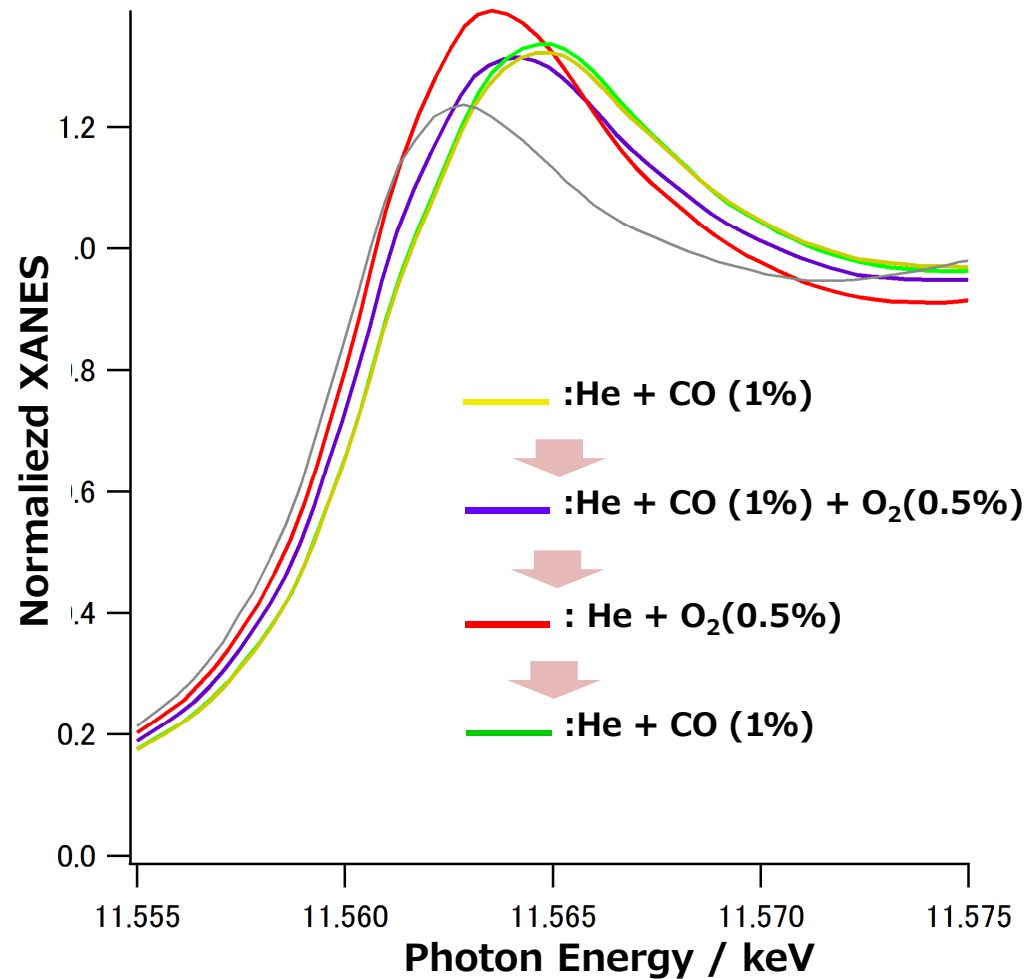
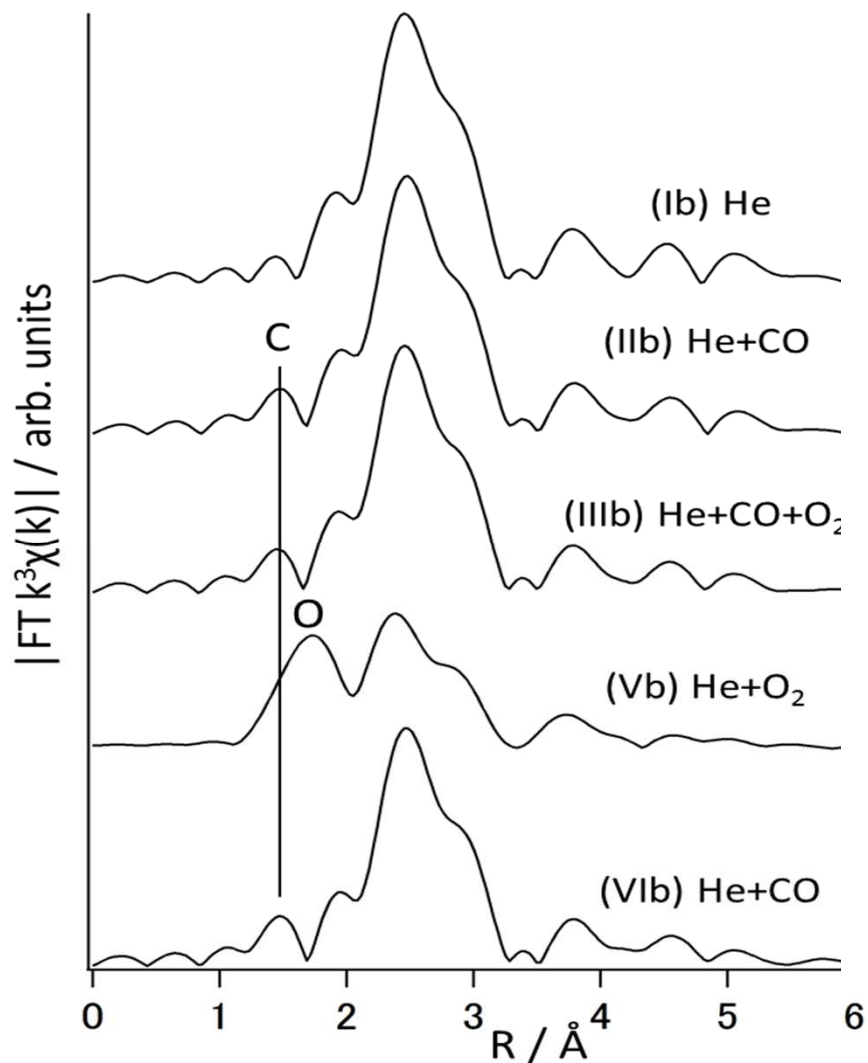
反応メカニズム: in-situ Pt L3, Fe K XAFS



Q-mass profile

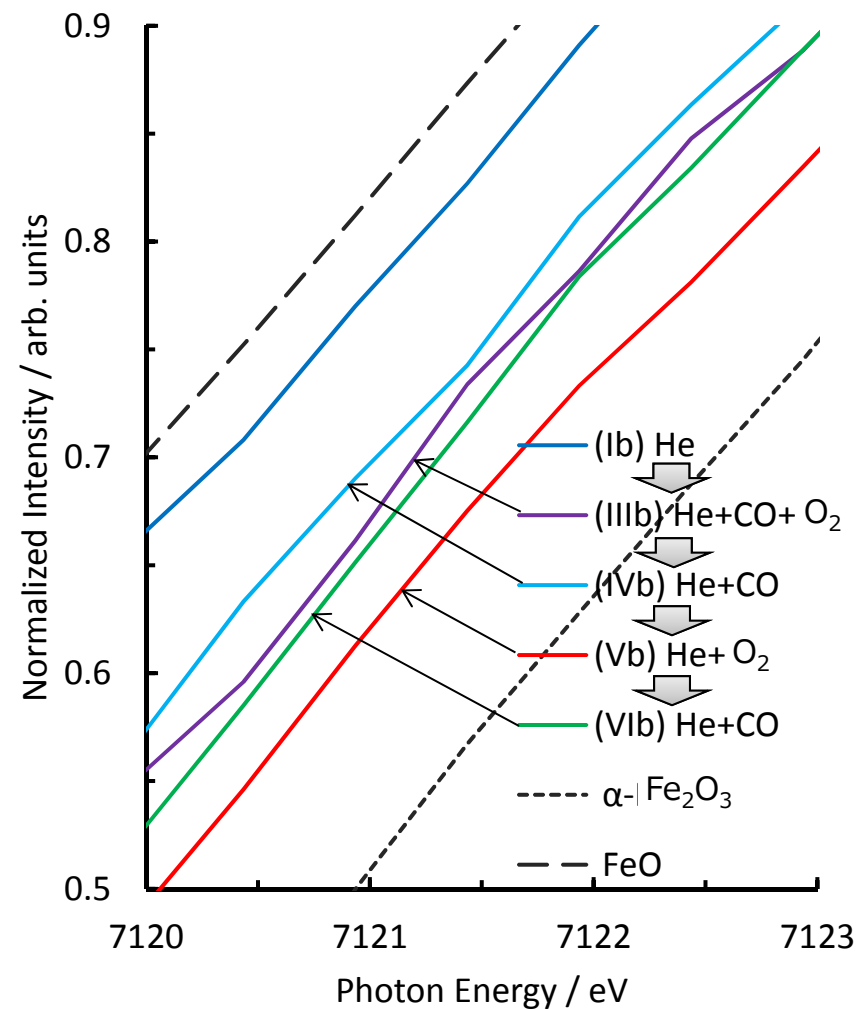
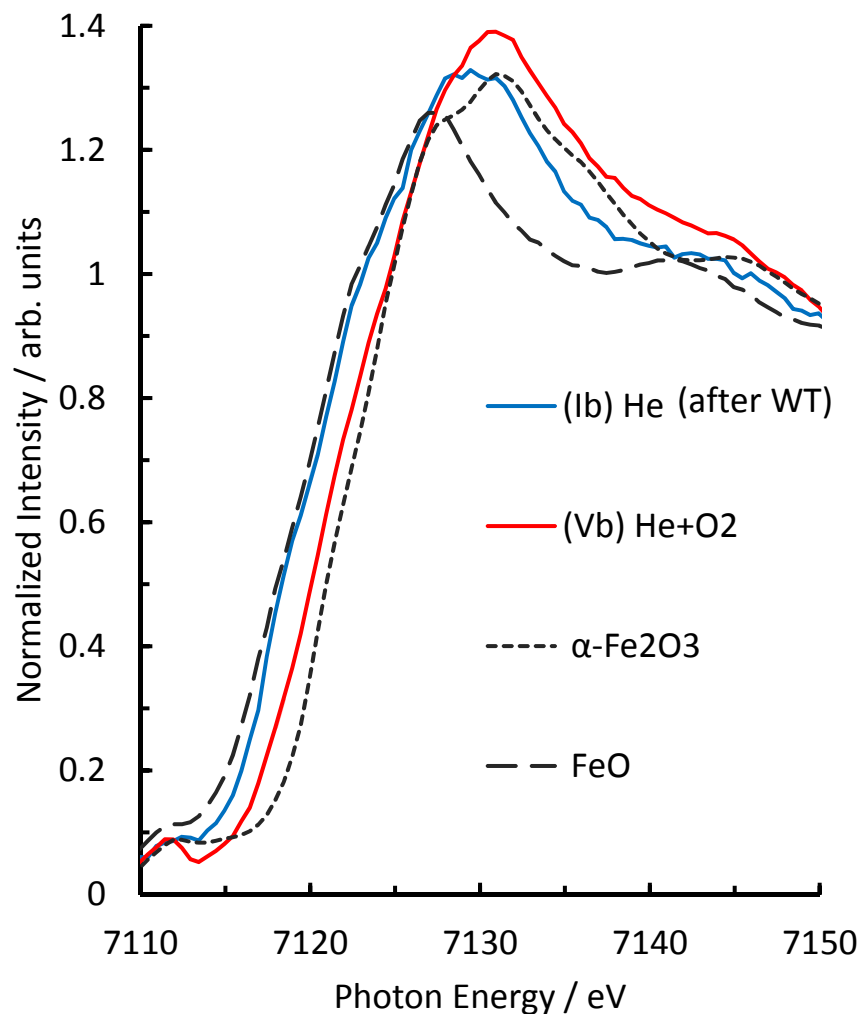


種々のガス中でのPt L3 XAFS



反応ガス (He+1%CO+0.5%O₂) 中でもPt表面上にOは存在しない。

種々のガス中でのFe K XANES

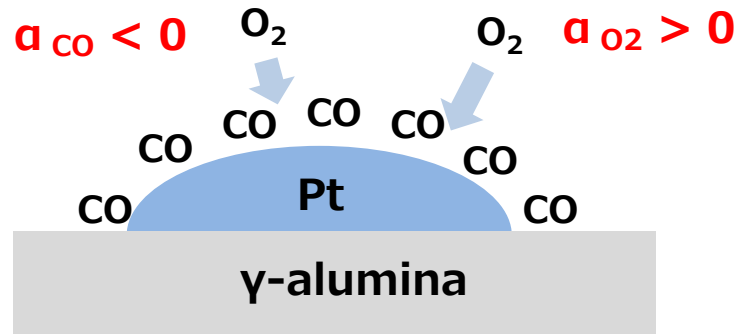


**鉄の酸化還元($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$) が反応に寄与する。
酸化還元はPt-FeO_x 界面で起きている**

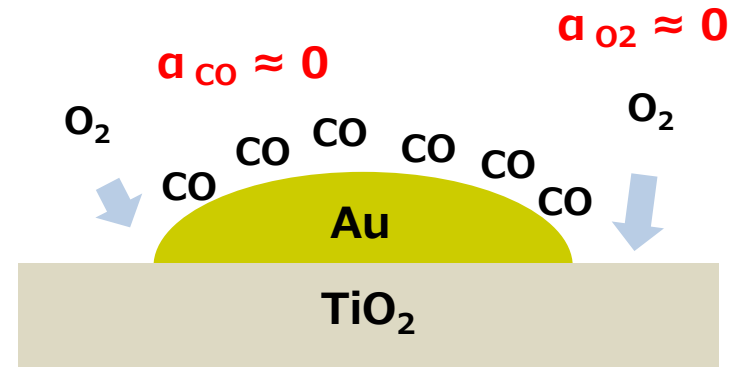
他の触媒との反応メカニズムの比較

1. Pt / Al₂O₃

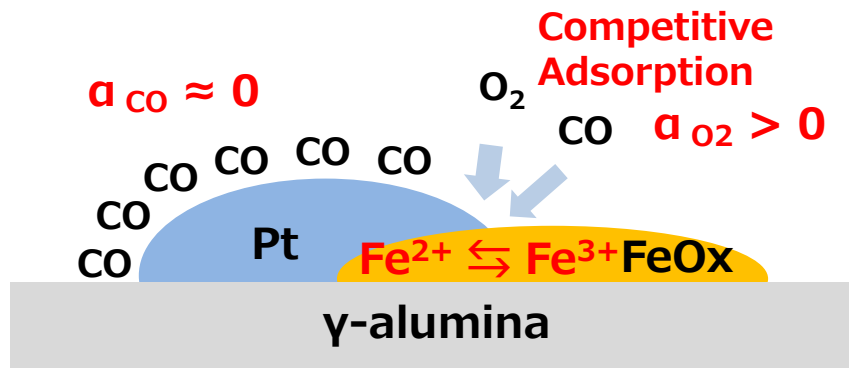
$$R_{CO_2} \propto P_{CO}^{\alpha_{CO}} \cdot P_{O_2}^{\alpha_{O_2}}$$



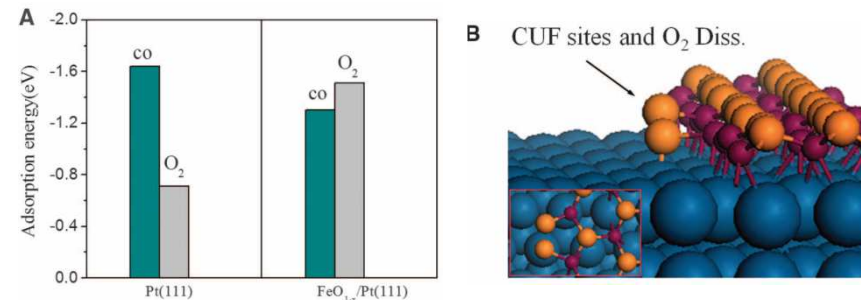
2. Au / TiO₂



3. Pt / FeO_x-Al₂O₃-WT



- 白金表面にはCOが吸着
- O₂ と COは界面サイトで競争吸着



Q. Fu et al., *Science* 328, 1141 (2010).



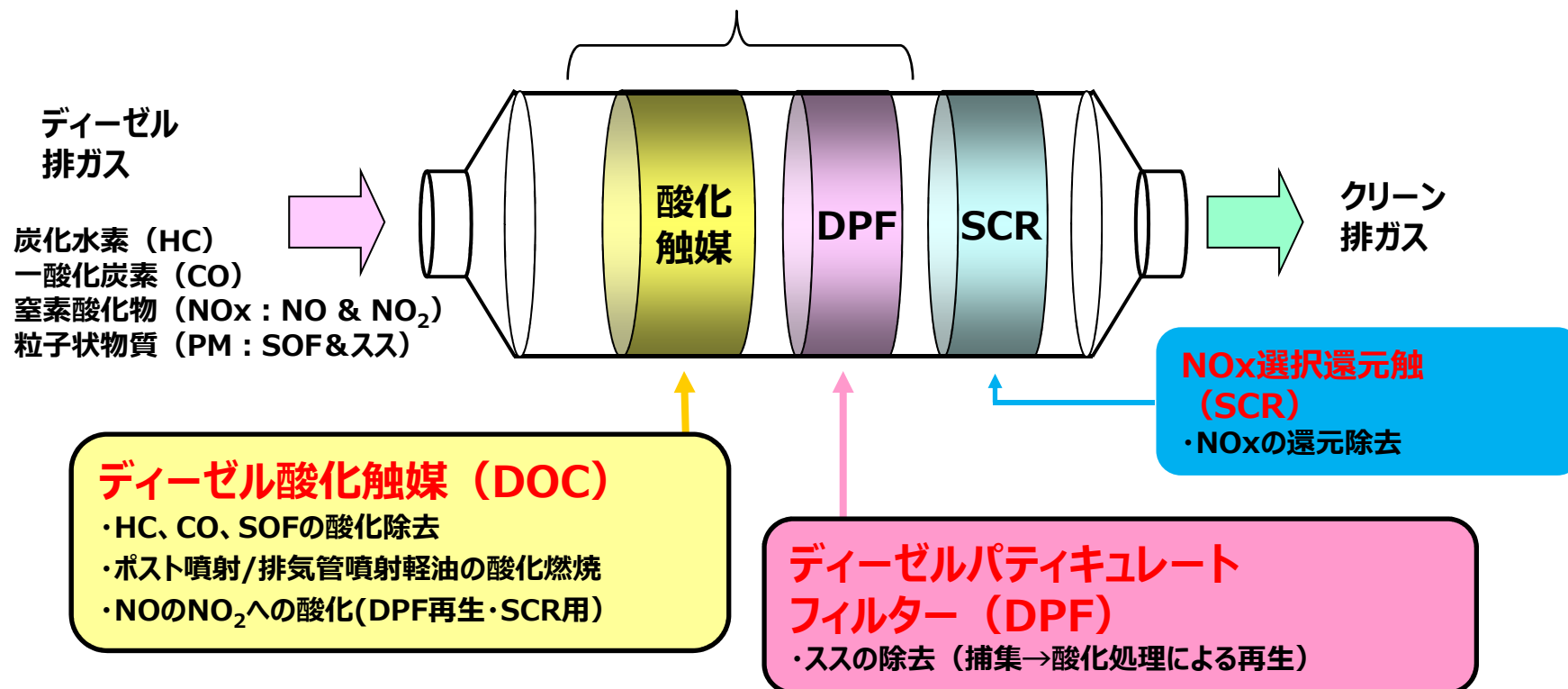
銀系PM燃烧触媒の最適化

ディーゼル排ガス浄化触媒の 白金族使用量低減化技術の開発

<H21-25 NEDO希少金属代替技術開発PJ>

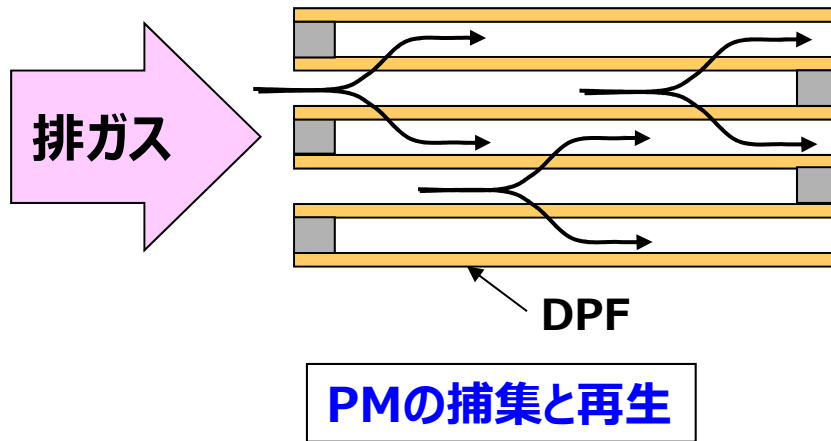
大型ディーゼル車排ガス浄化触媒の白金族使用量低減化を実現するために、ディーゼル酸化触媒の白金族低減化とDPF触媒の白金族代替を目的とし、相互補完的に連携した4つの項目を立てて研究を実施。

白金族金属使用 → 目標50%減 (耐久後の性能でPGM50%減を実証)

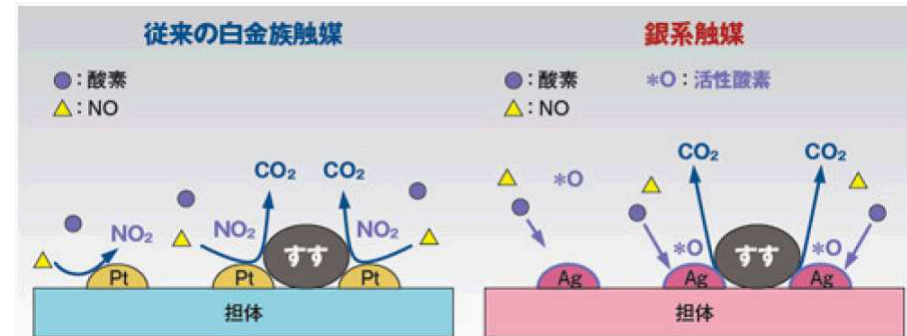


Pt代替Ag系DPF触媒の開発

PMの除去



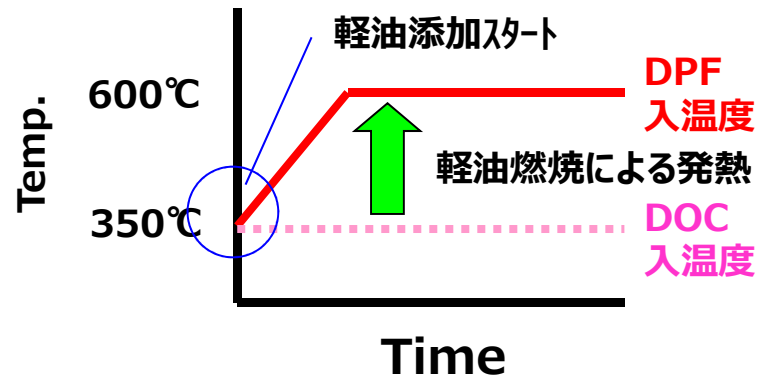
すす燃焼メカニズムの比較



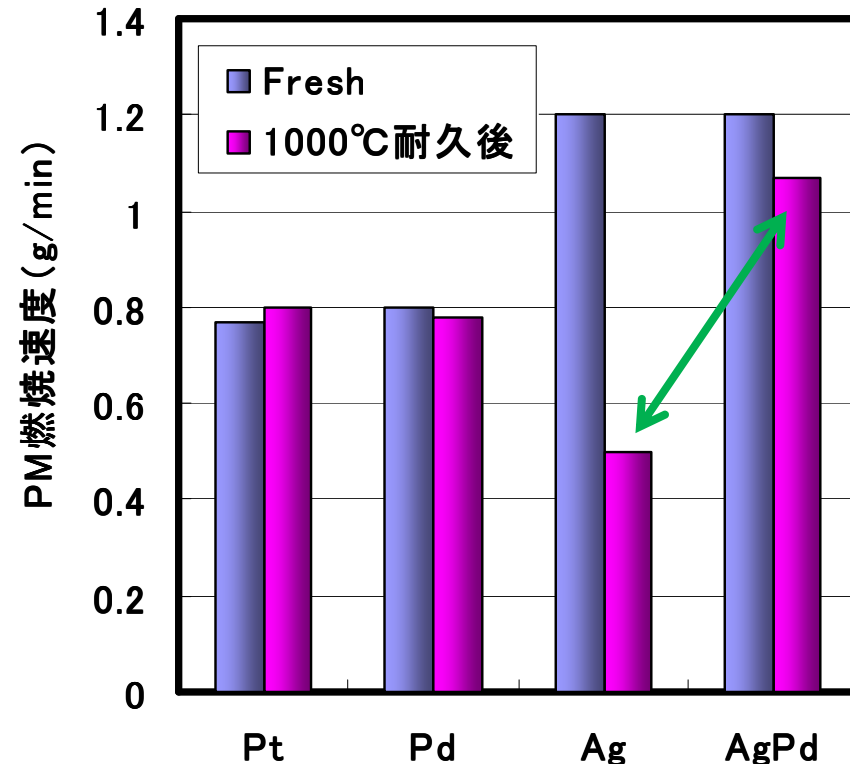
Ag触媒はPM燃焼性が高いが、HC/CO酸化活性と耐久性に課題

PM燃焼性の高いAg触媒へPdを添加することにより、Agの高融点化をはかり、耐熱性を大幅に向上させる。

PM燃烧性能の実機評価（1000℃耐久）



600℃でのPM燃烧速度を測定



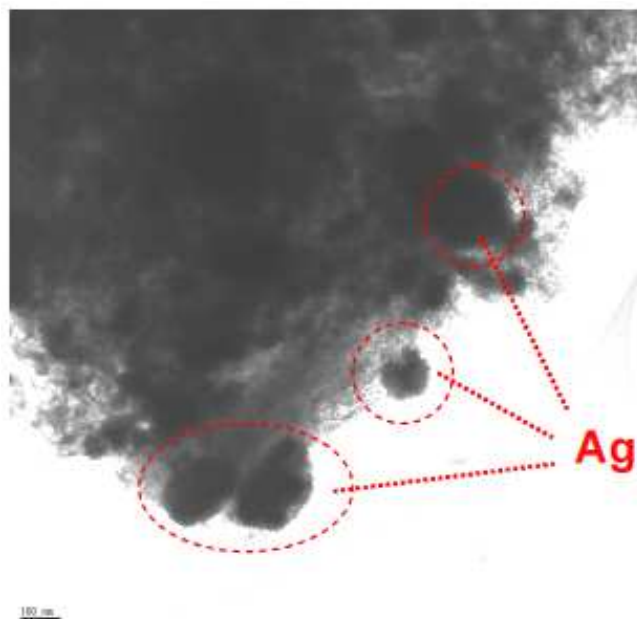
実機エンジンによるPM燃烧性比較

- Ag単独では活性低下
- AgPdは1000℃耐久後も高いPM燃烧性能を維持できる。

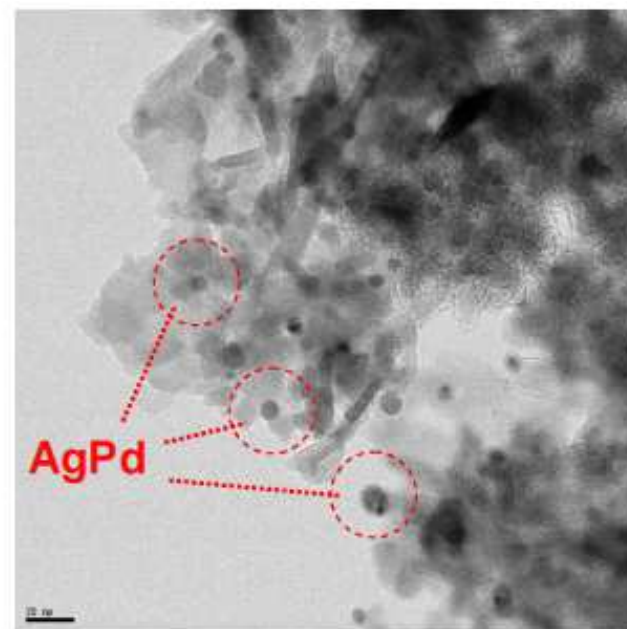
Ag-Pd触媒のキャラクタリゼーション

– TEMによる900°C耐久後触媒の観察 –

(a) Ag/Al₂O₃



(b) AgPd/Al₂O₃



各触媒のTEM像 (a)Ag/Al₂O₃ (b)AgPd/Al₂O₃

AgPdでは耐久後でも10nm 以下の微粒子が観測された。

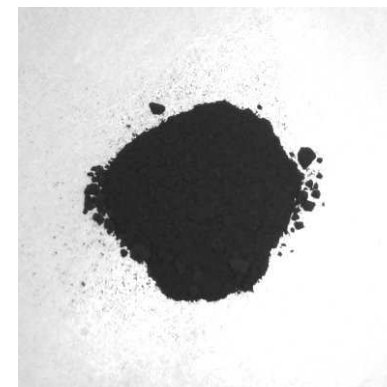
XAFSによる触媒構造およびカーボン燃焼過程の観察

サンプル : 3wt%Ag-3wt%Pd/ Al_2O_3

AgNO_3 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を水溶液中で含浸

→1000°Cで焼成

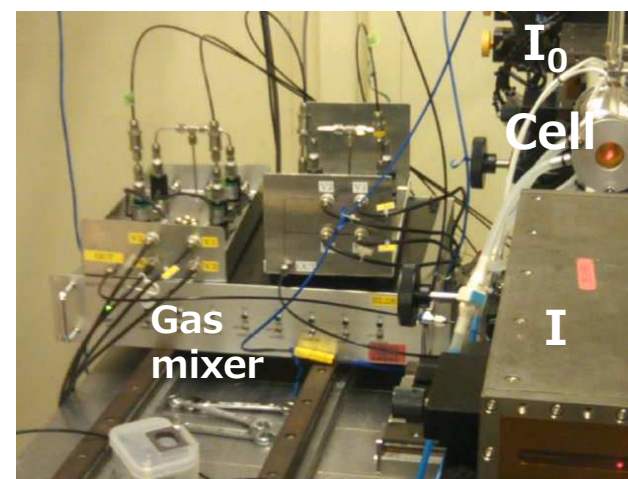
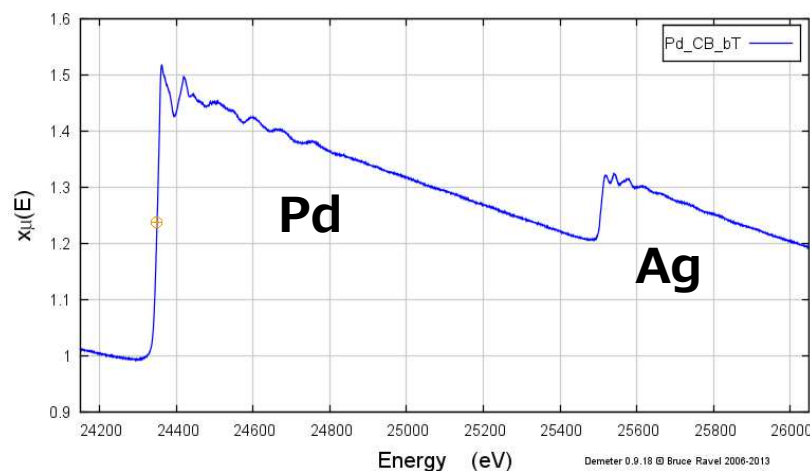
カーボンブラックを重量比1/100で混合



XAFS測定 : Spring-8 BL01B1, BL14B2, 透過法

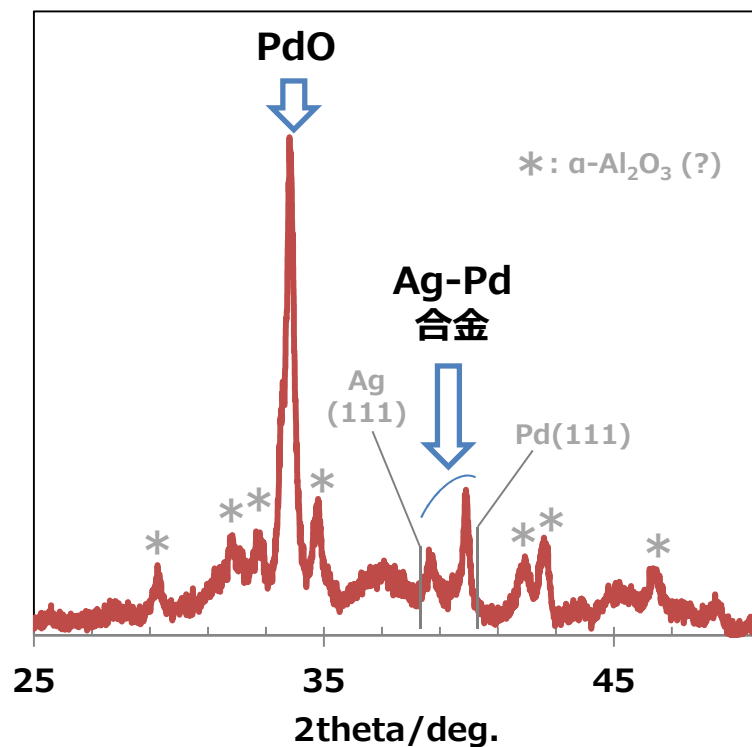
In-situ 条件 : He流通下、15°C/minの昇温測定

吸収端 : Pd K (24.35keV), Ag K (25.51 keV)



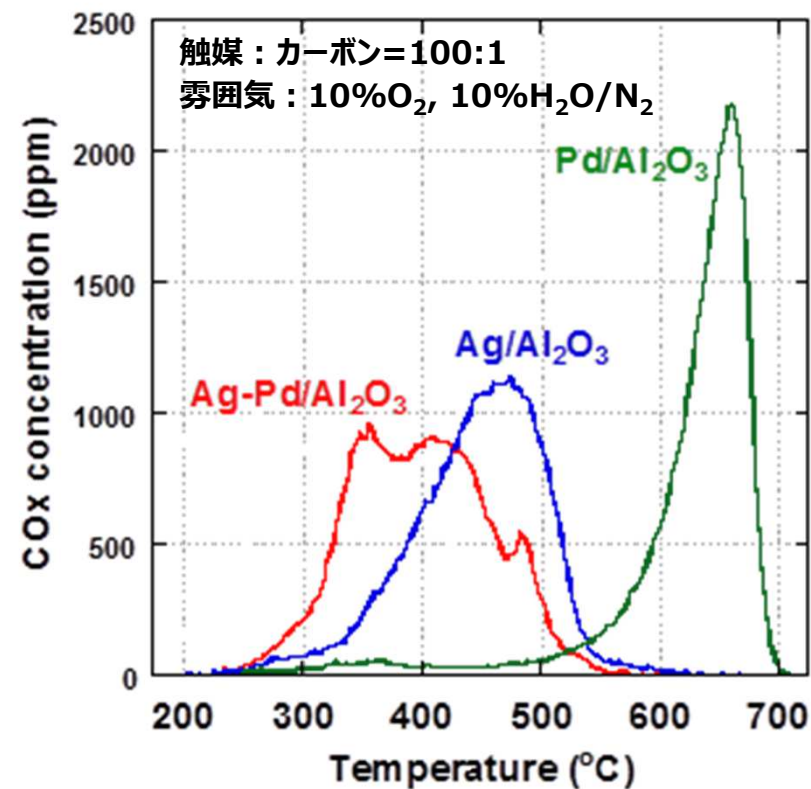
調製試料のXRDと昇温燃焼試験

○XRD



・Ag-Pd合金とPdOの存在を確認

○昇温燃焼試験

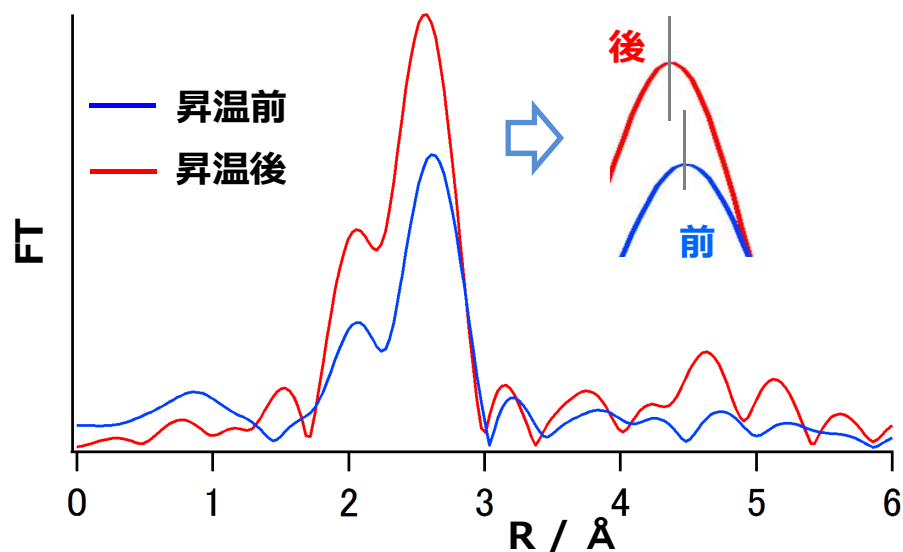


・調製試料は優れた燃焼特性を示す

Ag-Pd触媒の昇温前後での構造変化

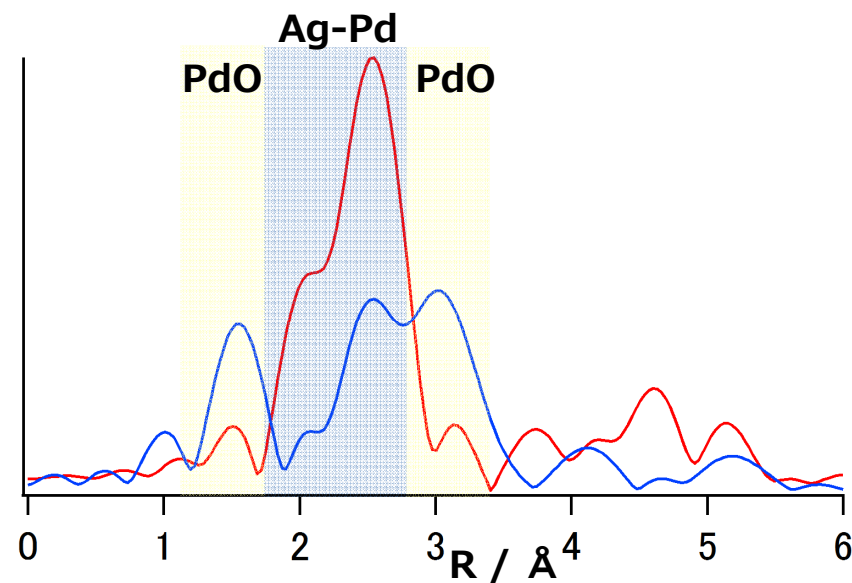
Ag K, Pd K XAFS : 700°CまでHe中で昇温

Ag K EXAFS



Agは初めからすべてAg-Pd合金 (Agリッチ)、昇温後はPdの割合が増加 (距離が減少)。

Pd K EXAFS

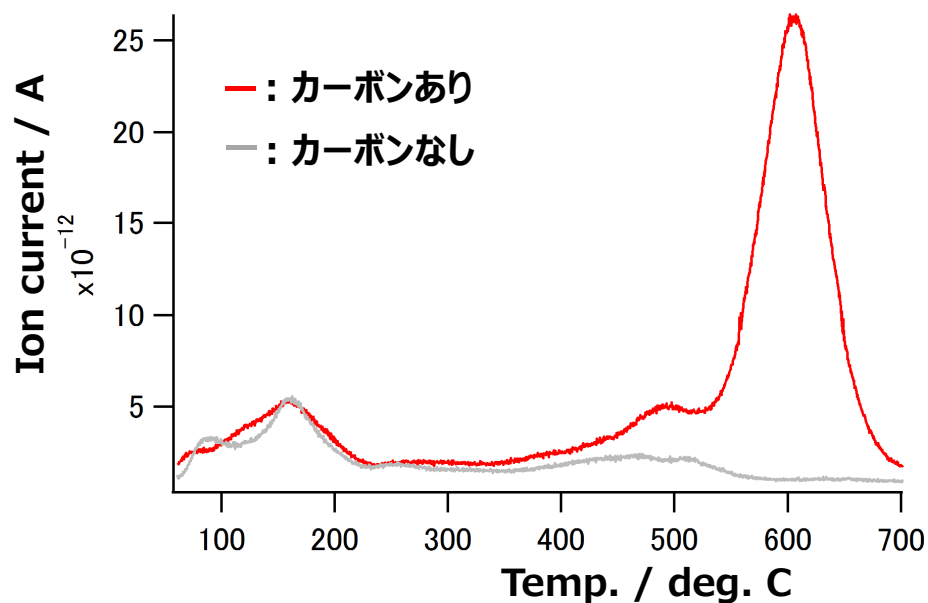


昇温前 : PdO, Ag-Pd
昇温後 : Ag-Pd

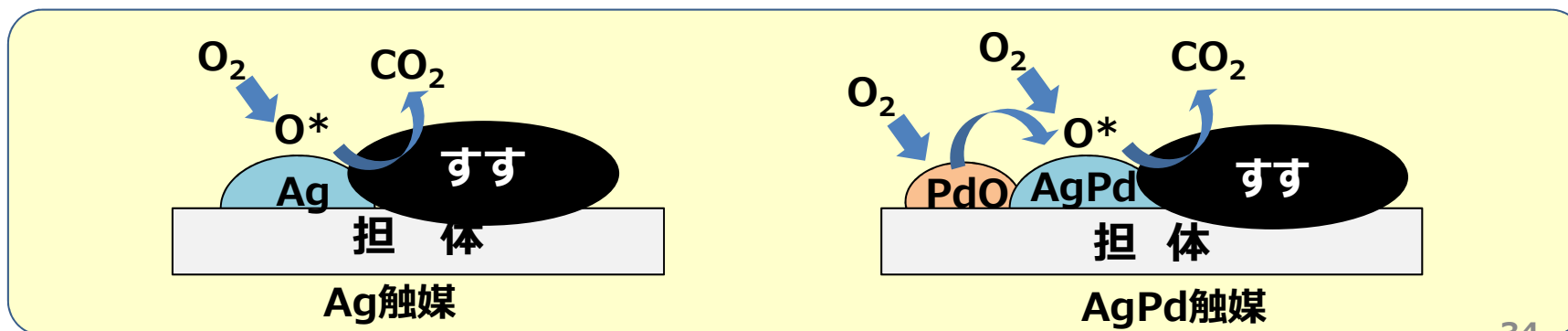
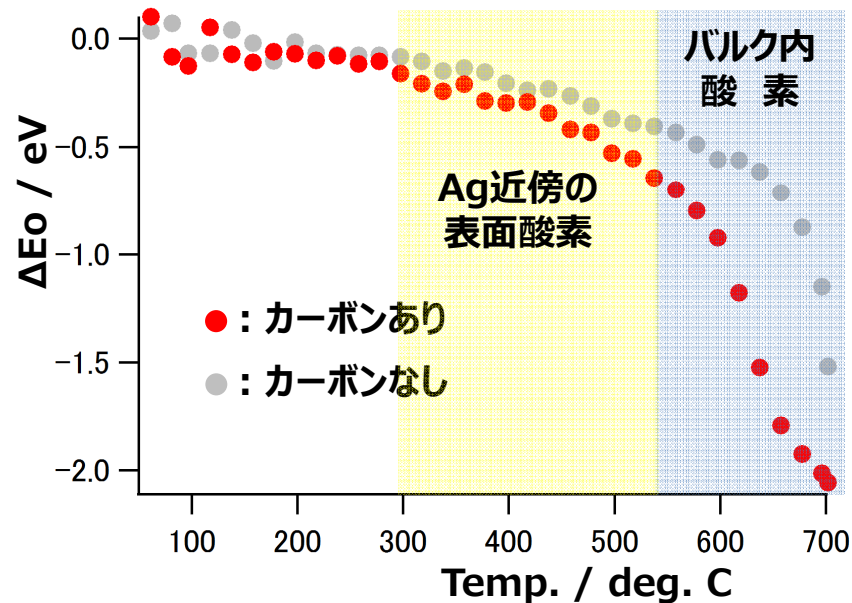
Ag-Pd触媒におけるカーボン燃焼過程

Ag K, Pd K XAFS : 700°CまでHe中で昇温

○CO₂生成量の変化



○XANES E₀変化



ま と め

- 水賦活処理により白金と助触媒成分との、低温酸化に有効な界面が形成すること、界面での酸素供給により氷点下においても、高いCO酸化活性を発現することが分かった。
- Ag-Pd触媒においては、気相の酸素だけでなく、PdOから移動する酸素によってもカーボン燃焼が起こることが示唆された。
- XAFS測定により、触媒形成過程や反応過程に関する詳細な知見が得られた。触媒開発へのフィードバックに期待。

謝 辞

(敬称略)

産総研中部C

富田 衷子 (低温酸化触媒)

三木 健

尾崎利彦

山口 渡

産総研つくばC

難波哲哉 (PM燃烧触媒)

濱田秀昭

北海道大学

清水研一

三井金属鉱業 (PM燃烧触媒)

阿部 晃

古川孝裕

大道 中

JASRI, SPring8

本間徹生

加藤和男

ご静聴有り難うございました。

