

インテリジェント触媒の自己再生機構の解明

西畑保雄

日本原子力研究所・放射光科学研究センター

1. はじめに

自動車触媒はエンジンから排出される有害成分である一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NOx)、未燃燃料成分(HC)を無害化するのに用いられている。特にガソリンエンジンの排ガス中のCO、HCの酸化とNOxの還元を同時に行う技術は1970年代に実用化されており、三元触媒(Three-Way Catalyst)と呼ばれている[1]。自動車触媒にはパラジウム、ロジウム、白金といった貴金属が分散して用いられているが、高温の排ガス雰囲気中での貴金属粒成長による触媒活性の低下が問題となっていた。

現代の自動車用ガソリンエンジンは三元触媒を機能させるために、空気と燃料の比率(空燃比)が化学的に等量点になるように電子制御されている。その結果として排ガス中の酸素濃度が変化しており、触媒は常に1~4Hzといった周波数で酸化還元変動雰囲気にさらされている。この雰囲気変動を利用し、自らが置かれた環境に最適なものに結晶構造を変えながら活性を維持することができるならば、それはインテリジェント触媒と呼ぶにふさわしいであろう。

ここでは雰囲気変動に対応する触媒試料中の貴金属パラジウムの振る舞いをSPRING-8で調べた結果を紹介する。この研究により、パラジウムの金属粒成長抑制(自己再生)の機構を明らかにすることができ、触媒の性能を向上させつつ大量の貴金属パラジウムを節約することが可能になった[2-9]。

2. 試料準備と放射光実験

触媒は従来型のものとは全く異なり、アルコキシド法により作製されたペロブスカイト型酸化物($\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$)である。排ガスの酸化還元雰囲気変動をモデル化し、酸化(大気)→還元(水素10%)→再酸化(大気)の順に、おのおの800℃にて1時間の熱処理を行った。この熱処理は実際の排ガスの雰囲気変動に比べて充分長い時間なので、酸化と還元に対応した極限の構造変化を観察することに相当する。これらの熱処理後の触媒粉末とBNを混合してペレットに成形したものをX線用の測定試料とした。

Pd-K吸収端(24.35keV)近傍のエネルギーでの実験はSPRING-8の原研ビームラインBL14B1において行われた。分光はSi(311)二結晶分光器で行い、Rhコートされたミラー(入射角2mrad)により高調波を除去している。X線回折(X線異常散乱を含む)は単色実験ハッチに設置された多軸回折計が用いられた。検出器はNaIシンチレーションカウンターを用いた。XAFSスペクトルは透過モードで測定した。検出器は長さ17cmのイオンチェンバー(I0: Ar, I: Kr)を用いた。Pdの濃度が低めであるため蛍光法も検討の余地があったが、Pd-K吸収端は比較的高エネルギー領域にあるためにX線の透過可能が高く、厚めの試料を用意し計数時間を長く取ることでS/Nの良いスペクトルを得ることができた。

一方Co-KおよびFe-K吸収端に関するXAFSスペクトルは供用ビームラインBL01B1で測定した。主

な実験条件は Si (111) 二結晶分光器、Rh コートされたミラー（入射角 6mrad）、17cm のイオンチェンバー（10: N₂, 1: N₂(75%)+Ar(25%)）である。EXAFS 解析は標準的な解析法を用いているが、プログラムは XAFS93 と MBF93 を使用し Mckale の理論値を用いた[10-12]。

3. X線回折（X線異常散乱）

図 1(a)に粉末X線回折パターンを示す。ここで、ブラッグ反射のミラー指数は擬立方晶の単位胞に対して付けてある。ペロブスカイト構造からの(100)および(110)反射が見られ、酸化還元雰囲気変動を通じて全体としてペロブスカイト構造は安定であることが分かる。還元処理された試料では酸素欠損により格子定数が伸び、La の酸化物や水酸化物の反射も現われることから、ペロブスカイト構造が一部壊れていると考えられる。再酸化処理された試料では回折パターンは復元しており、平均構造の変化は可逆的であると言える。

このような状況下で貴金属 Pd は触媒試料中にどのように存在しているのだろうか？ これまで Pd は、その安定原子価とイオン半径からペロブスカイト型結晶には固溶させにくいと考えられていた。そこでX線異常散乱を適用し、Pd がペロブスカイト結晶に固溶しているかどうかを調べた。X線異常散乱

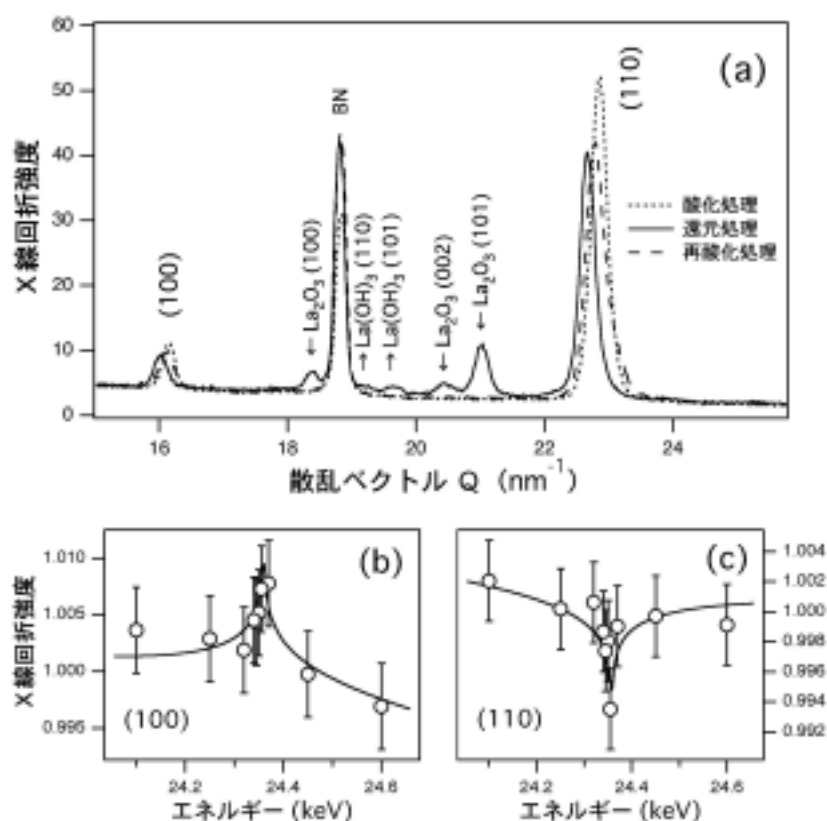


図1 触媒試料のX線回折

- (a) 酸化・還元・再酸化処理されたPd-ペロブスカイト触媒の粉末X線回折パターン
- (b) 酸化処理された触媒試料の(100)反射強度のエネルギー依存性
- (c) 酸化処理された触媒試料の(110)反射強度のエネルギー依存性

とは、原子の吸収端エネルギー近傍でX線散乱能が異常な変化を示すものである[13]。一般に原子散乱因子 f は複素数であり、次のように書くことができる：

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

ここで f_0 は散乱角に依存するがエネルギーには依存しない項である。 $\Delta f'$ と $\Delta f''$ は異常分散項の実部と虚部であり、吸収端近傍で特徴的なエネルギー依存性を有している。ペロブスカイト格子のAサイト（12配位）Bサイト（6配位）および酸素の原子散乱因子を、それぞれ f_A 、 f_B 、 f_O とすると、ペロブスカイト結晶の構造因子は $F(100) \propto (f_A - f_B - f_O)$ および $F(110) \propto (f_A + f_B - f_O)$ と表される。ミラー指数によって各原子からの散乱波の位相が異なるため、反射強度のエネルギー依存性からPdの占有サイトを決定することができる。図1(b)および1(c)は酸化処理された触媒試料の(100)および(110)反射強度のエネルギー依存性を示している。(100)反射強度はPd-K吸収端エネルギーで増加しており、逆に(110)反射強度は減少している。そのようなカスプ状の反射強度の変化はPdがペロブスカイト格子のBサイト（酸素八面体の中心）を占有していることを明確に示している。

4. XANES

図2にはPd、Co、FeのK吸収端のXANESスペクトルを示す。酸化物や金属箔などの標準試料も一緒に示している。酸化処理された試料のPd-K吸収端はPdO（Pdの原子価は+2）よりも高エネルギー側に位置している。バンド理論計算によりPdは+3の異常原子価でBサイトに存在できることが結論された。還元処理された試料では吸収端は金属箔のものと良く一致しており、Pdは金属状態（析出）になっていることが分かる。再酸化処理によりPdの吸収端位置は高エネルギー側にシフトし、Pdの原子価は元に戻る。

酸化処理された試料のCo-K吸収端位置はCoの原子価が+3であることを示している。還元処理された試料のスペクトルでは、吸収端位置が低エネルギー側へシフトしているように見える。これは酸化試料と金属箔のスペクトルを0.49:0.51で合成することにより再現できるため、ほぼ半数のCoが金属状態にあると説明できる。Coの場合もPdの場合と同様に再酸化処理によりスペクトルはほぼ完全に元に戻る。一方、Feの電子状態はPdやCoの場合に比べて変化は少ない。Feの析出は

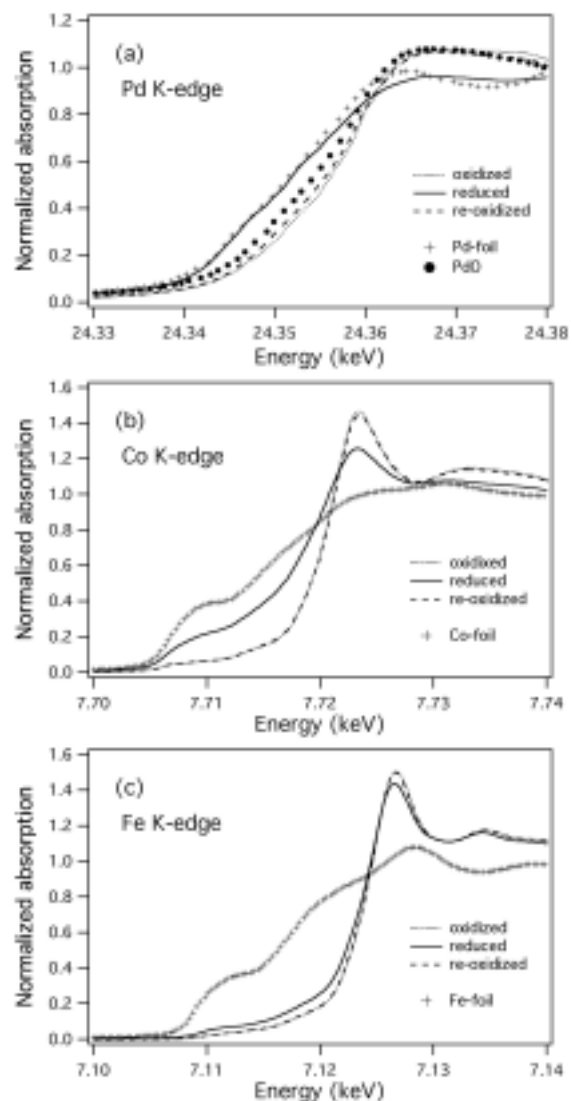


図2 酸化、還元、再酸化された触媒試料 $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ のXANESスペクトル

少ないことが分かる。

5. EXAFS

図3にはEXAFS信号をフーリエ変換(FT)することにより得られたPd、Co、Feの周りの動径構造関数を示す。これらの第一近接ピークを逆フーリエ変換し、下に示すEXAFS関数 $\chi(k)$ で最小自乗フィッティングを行うことにより、局所構造パラメーターを評価した。

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \sin(2kr_j + \phi_{ij}(k))$$

すなわちX線を吸収した原子の内殻から波数 k をもった光電子が励起され、距離 r だけ離れた N 個の(光電子の後方散乱振幅を $F(k)$ 、位相シフトを $\phi(k)$ とするような)原子により散乱されて、光電子波が干渉するためにX線吸収係数が変調されると考える。ここで λ は光電子の平均自由行程である。フィッティングの結果、温度因子 σ も同時に評価される。

酸化処理された試料のPdの最近接ピークは6個の酸素として解析できる。このことはPdがBサイトを占有していることを意味しており、X線異常散乱の結果と一致している。還元処理された試料のPdの周りの動径構造関数は大きく変化している。XANESスペクトルはPdが金属状態になっていることを示唆しているが、この最近接ピークをPd-Pdの結合だけで計算を収束させることはできなかった。半数のCoも金属状態にあり、PdとCoが全率固溶する系であることを考慮して、2シェルモデルを仮定してフィットすることができた。

$$\{ N_{Pd-Pd} = 5.2, N_{Pd-Co} = 6.8,$$

$$R_{Pd-Pd/Pd-Co} = 0.2661(2)nm,$$

$$\sigma_{Pd-Pd/Pd-Co}^{(2)} = 0.69(1) \times 10^{-4} nm^2 \}$$

ここでPd-Co合金を面心立方格子と考え、配位数の和が12になるように束縛条件を付けている。このことはPdがペロブスカイト格子より析出し、Coと合金化していることを意味している。 N_{Pd-Pd} はPdの濃度から期待されるものよりかなり大きく、Pd-Pd間の相関が強い。試料はいわゆる非平衡状態にあるため、PdとCoの析出のダイナミクスに依存しているのではないかと想像している。驚

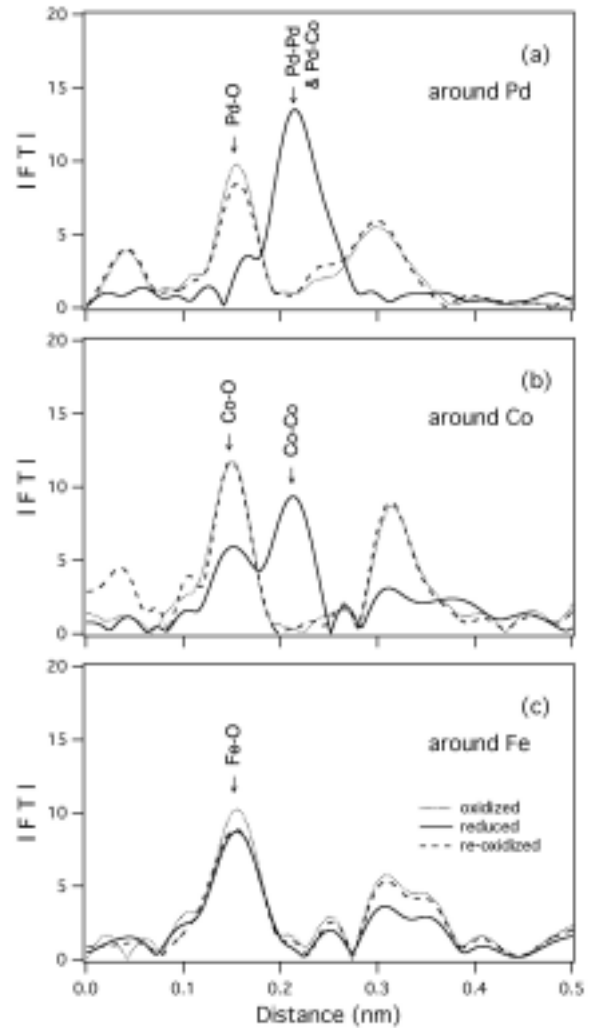


図3 $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換することにより求められた動径構造関数

くべきことに、再酸化処理により Pd の局所構造はほぼ完全に復元し、Pd が B サイトに戻って来ていることを示している。

Co の局所構造も酸化処理されたものについて言えば、最近接ピークは 6 個の酸素であり Co は B サイトを占有しているものとして解析される。還元処理された試料に関しては、Co-O のピークは減少し、新しいピークが出現する。この新しいピークは析出した Co の合金化によるものと思われるが、解析精度の範囲内で Co-Pd の結合は認められず、結果的に Co-Co 結合のみのピークとして解析された。

$\{ W_{Co-O} = 0.50, N_{Co-O}^* = 6, R_{Co-O} = 0.1940(10)nm, \sigma_{Co-O}^{(2)} = 0.74(10) \times 10^{-4} nm^2;$

$W_{Co-Co} = 0.34, N_{Co-Co}^* = 12, R_{Co-Co} = 0.2506(2)nm, \sigma_{Co-Co}^{(2)} = 0.97(6) \times 10^{-4} nm^2 \}$ ここで各シェルの配位数は固定して他のパラメーターをフィットした。Co-O シェルの重み W_{Co-O} が 0.5 であるのは、半数の Co が依然 B サイトを占有していることを意味しており、XANES の結果と矛盾しない。一方 Co-Co シェルの重み W_{Co-Co} が期待される値より小さい ($W_{Co-Co} < 1 - W_{Co-O}$) のは析出金属粒子のサイズ効果によるものと思われる [14]。格子定数 a の面心立方格子で構成される立方体の一辺を $L(=na)$ とすると、平均の配位数は、

$$N(n) = \frac{24n^2(2n+1)}{(n+1)(4n^2+2n+1)}$$

と表すことができる。この式により Co の金属粒子の大きさを $L = 0.8nm$ と見積もることができ、TEM により観察されている粒径と比較的良好一致を示している [2,3,6,8,9]。このようにして還元雰囲気下では Co は半数がペロブスカイト格子の B サイトに残り、半数がナノメートルサイズの粒子となって析出していると考えられる。再酸化処理を行うことにより Co の周りの局所構造も元に戻る。

Fe はペロブスカイト格子の B サイトを占有しているが、その周りの局所構造は雰囲気変動に対して安定しており、ペロブスカイトの結晶構造全体の安定性を保たせる役割を果たしていると思われる。

6. まとめ

貴金属パラジウムを複合させたペロブスカイト型酸化物の酸化、還元雰囲気下での構造を調べ、パラジウムがペロブスカイト構造に可逆的に出入りすることを明らかにした。その結果、高温で酸化還元変動という大変厳しい環境下でパラジウムの粒径の増大が抑制されることが考えられる (図 4 参照)。還元雰囲気下でペロブスカイト酸化物に酸素欠陥が導入され分解する際に、結晶は一様に分解するのではなく、NOx 還元に有用な貴金属の周りの局所構造が最も不安定であるということが大変興味深い。

一般に X 線回折は長距離秩序 (平均構造) を

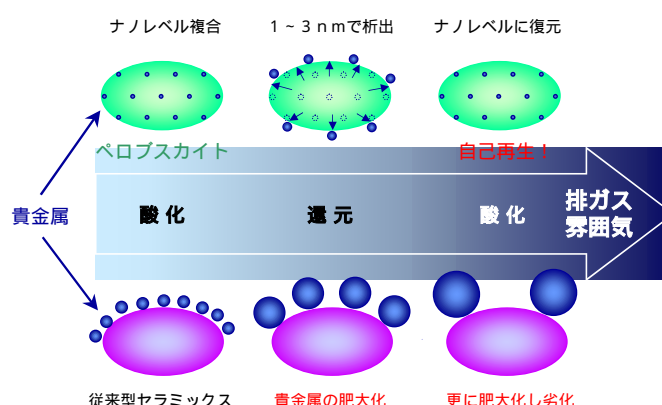


図4 インテリジェント触媒の自己再生と従来型触媒の劣化 (ペロブスカイト酸化物の粒子はサブミクロンサイズである)

反映し、XAFS は短距離秩序（局所構造）に敏感であると言われている。この研究ではX線回折により全体としてペロブスカイト構造が維持されていること、および、酸化雰囲気中ではPdがBサイトを占有していることが明らかにされた。一方XAFSからはPdの原子価と原子間距離等の局所構造パラメータを評価することにより、酸化雰囲気中ではイオンとしてBサイトに存在し、還元雰囲気中では金属粒子として存在することが明らかにされた。自己再生のメカニズムは、これらの全ての情報を総合して結論できた。

この自己再生現象を利用すれば貴金属パラジウムの使用量を減らしながら、より高活性で耐久性のある触媒を実現できる。またこの様なインテリジェント触媒を世界中のガソリン自動車に搭載できれば、世界の流通量の半分以上のパラジウムを他の産業分野へ転用することが可能である。なおダイハツ工業により実用化された触媒には、環境に配慮してCoは含まれていないことを付記しておく[15]。

最後に、この研究は以下の方々との共同研究の成果であり、この機会をお借りして感謝いたします。ダイハツ工業(株)の田中裕久氏、上西真里氏、谷口昌司氏、(株)豊田中央研究所の木村希夫氏（現、(株)キヤタラー）、岡本篤彦氏（現、立命館大学）、東京理科大学の浜田典昭先生、日本原子力研究所の水木純一郎氏、赤尾尚洋氏（現、鳥取大学）。また、この研究は本年度より科研費(15350090)の交付を受けている。

参考文献

- [1] R. M. Heck, R. J. Farrauto: *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology* 94-102, Van Nostrand Reinhold, New York (1995).
- [2] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada: "Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control" *Nature* **418** (2002) 164-167.
- [3] 田中裕久、西畑保雄：「自己再生機能をもつ自動車排ガス浄化触媒」、*工業材料* **50** (2002) 35-38.
- [4] 西畑保雄、田中裕久：「不老不死の自動車排ガス浄化触媒・インテリジェント触媒」、*SPring-8 利用者情報* **7** (2002) 359-363.
- [5] 西畑保雄、田中裕久：「自動車排ガス浄化触媒の自己再生メカニズムを解明する」、*SPring-8 News* No. 7 (2003) 1-4.
- [6] 田中裕久、西畑保雄：「インテリジェント触媒・貴金属が自己再生する自動車排ガス浄化触媒」、*触媒技術の動向と展望* 2003 (2003) 87-96.
- [7] 西畑保雄、田中裕久：「ペロブスカイト型触媒の自己再生メカニズムの放射光X線解析」、*応用物理* **72** (2003) 582-586.
- [8] 水木純一郎、西畑保雄、田中裕久：「結晶構造と自動車排ガス触媒機能との相関-X線異常分散効果の利用」、*日本結晶学会誌* **45** (2003) 203-208.
- [9] 田中裕久、上西真里、水木純一郎、西畑保雄、木村希夫：「貴金属が自己再生する自動車排ガス浄化触媒」、*まてりあ* **42** (2003) 571-577.

- [10] 宇田川康夫編：X線吸収微細構造、学会出版センター (1993).
- [11] 石井忠男：EXAFSの基礎、裳華房 (1994).
- [12] H. Maeda: "Accurate Bond Length Determination by EXAFS Method" *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 2777-2787.
- [13] 仁田勇：X線結晶学 上、丸善 (1979) p. 28.
- [14] S. de Panfilis, F. d'Acapito, V. Haas, H. Konrad, J. Weissmuller, F. Boscherini: "Local structure and size effects in nanophase palladium: An X-ray absorption study" *Phys. Lett. A* **207** (1995) 397-403.
- [15] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, Y. Nishihata, J. Mizuki: "Research on the Co-free intelligent catalyst" *SAE Paper* 2003-01-0812 (2003).