

ディーゼル酸化触媒の新規調製法に関する研究 Study on a Novel Preparation Process of the Diesel Oxidation Catalysts

多井 豊^a, 富田 衷子^a, 三木 健^a, 内澤 潤子^a, 丹呉 威^b
Yutaka Tai^a, Atsuko Tomita^a, Takeshi Miki^a, Junko Uchisawa^a, Takeru Tango^b

^a(独)産業技術総合研究所, ^b(株)水澤化学工業
^aAIST, ^bMizusawa Industrial Chemicals Co. Ltd.

有機酸を用いた新規調製法によるディーゼル酸化触媒の高い耐熱性の原因を明らかにするため、従来の含浸法による触媒との構造の差異を、Pt L_{III} および Pd K XAFS により観察した。この結果、有機酸利用法では Pt と Pd の合金化が促進され、その効果で、従来の含浸法触媒に比較して金属の凝集・焼結に対する耐性が高まるものと推察できた。

キーワード： ディーゼル触媒、XAFS、触媒調製過程解析

背景と研究目的：

白金族元素(PGM : Pt, Pd, Rh 等)は、南アフリカおよびロシアにその 9 割近くが偏在し、それらの地域における輸出・入に係る政策、気候、電力インフラの脆弱性等による供給リスクが懸念されている。これら元素の工業用途の殆どは自動車排ガス浄化触媒であることから、その白金族使用量削減を指向した触媒の開発・改良が急務の課題となっている。このような社会的背景の元、我々の研究グループでは、NEDO 希少金属代替技術開発プロジェクト「排ガス浄化向け白金族使用量低減技術開発及び代替材料開発」において、耐久性の高いディーゼル酸化触媒の開発を推進している。この過程で、我々はディーゼル酸化触媒の耐久性向上に効果があると報告されている Pt と Pd の複合化に着目し[1]、その効果を最大限引き出すため、調製法の最適化を試みた。この結果、耐久後の性能において、PGM を 50%低減しても実機触媒と同等の性能を有する酸化触媒の開発に成功した。本触媒においては、従来の報告に比較して格段に低濃度の Pd 添加が有効であった。これは、従来の含浸法では、Pt 塩と Pd 塩を担体上で複合化するのに対して、プロセスは類似であるものの、我々の調製法ではあらかじめ金属ナノ粒子を形成させてから担体に担持する過程を経る特徴を有するため、Pt と Pd の複合化がより起こりやすいことに起因すると考えられる。今回の測定では、高い耐熱性を発現する、有機酸を用いた新規調製法による触媒と従来の含浸法による触媒の、初期および耐久試験後の構造を Pt L_{III} および Pd K の XAFS 測定より明らかにすることを目的とした。

実験：

ジニトロジアミン白金およびジニトロジアミンパラジウムを原料として、有機酸を利用した新規調製法と従来の含浸・焼成法で触媒試料を調製した。担体には、メソ細孔を制御したシリカ含有アルミナ(Si:4 wt%)及びジルコニア含有アルミナ(Zr : 10 wt%)を用いた。貴金属の担持量は Pt : 4.05 wt% のペレットに成形し、Si(311)面の二分光結晶を用いて透過法で XAFS 測定をおこなった。

結果および考察：

図 1(a)に Fresh 触媒の Pt L_{III} EXAFS のフーリエ変換($k=3\sim 14 \text{ \AA}^{-1}$)を示す。有機酸利用法による触媒では金属成分のみが観測されたが、含浸法触媒では酸素のピークが観測され、Pt が一部酸化されていることがうかがえる。金属部分はいずれも散乱原子として Pt のみを仮定してもよくフィッティングできた。図 1(b)に Pt L_{III} XANES を示す。EXAFS の結果と相関して、含浸法触媒のほうが、Whiteline 強度が大きく、酸化度が高いことが分かった。今回の調製条件では、Pd 含有率は Pt のそれに比較してかなり小さいため、合金化の情報を得るには Pd 吸収端の測定がより適していると思われる。図 1(c)および(d)に Pd K EXAFS のフーリエ変換($k=3\sim 9 \text{ \AA}^{-1}$)および XANES を示す。有機酸利用法による触媒の FT では、酸素に由来するピークの他に Pt あるいは Pd に由来すると思

われるショルダーが2~3 Åに観測された。これに伴って、XANESも含浸触媒のほうがPdOのそれにより近くなっていることが確認出来た。以上の結果から、有機酸利用法による触媒では、Fresh状態において一部、合金が形成されている事が分かった。また、Pd酸化物の第二近接のPdに由来する散乱ピークが明確に観測できないことから、酸化物は非常に微細に分散していることがうかがえる。

一方、Aging後の触媒のPt L_{III} EXAFSは、いずれについても類似のFT形状を示した[図2(a)]。図2(b)はR=1.8~3.1 Åの範囲のフィッティングパラメータである。このようにフィッティングはPdの寄与を加味することで良い結果が得られた。PtとPdの配位数の比[N(Pd)/N(Pt)]は約0.2で、この値は仕込みのモル比である0.204に非常に近い。図2(c)および(d)にPd K EXAFSのフーリエ変換およびXANESを示す。こちらのデータも、サンプルごとの差異は殆ど無かった。以上の結果より、Aging後には、PtとPdは均一な合金粒子を形成すると推察できる。

今後の課題：

今回のAging後はXAFSの結果からは、均一組成の合金粒子が形成されると推定された。しかしながら一方で、高分解能電子顕微鏡観察および元素分析からは、粒子径および組成にかなり大きなばらつきが見られ、XAFSの結果はその平均的な構造を表すに過ぎないことも分かった。今後は、触媒形成過程のin-situ XAFS測定等により、有機酸利用触媒において合金形成が起こりやすい原因を調査し、より合金化を促進するよう、触媒調製法の最適化に繋げてゆく必要がある。

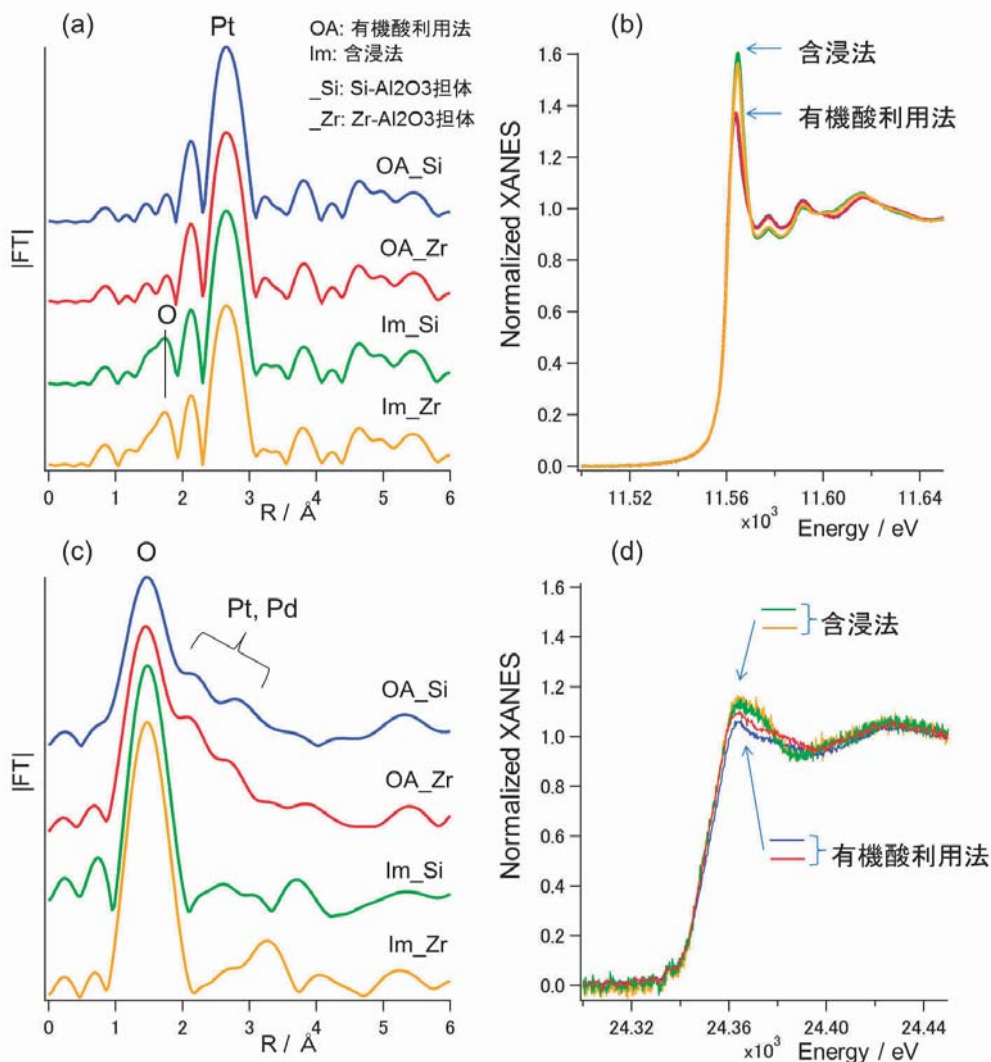


図1. Fresh 触媒の(a) Pt L_{III} EXAFS のフーリエ変換、(b) Pt L_{III} XANES、(c) Pd K EXAFS のフーリエ変換、(d) Pd K XANES

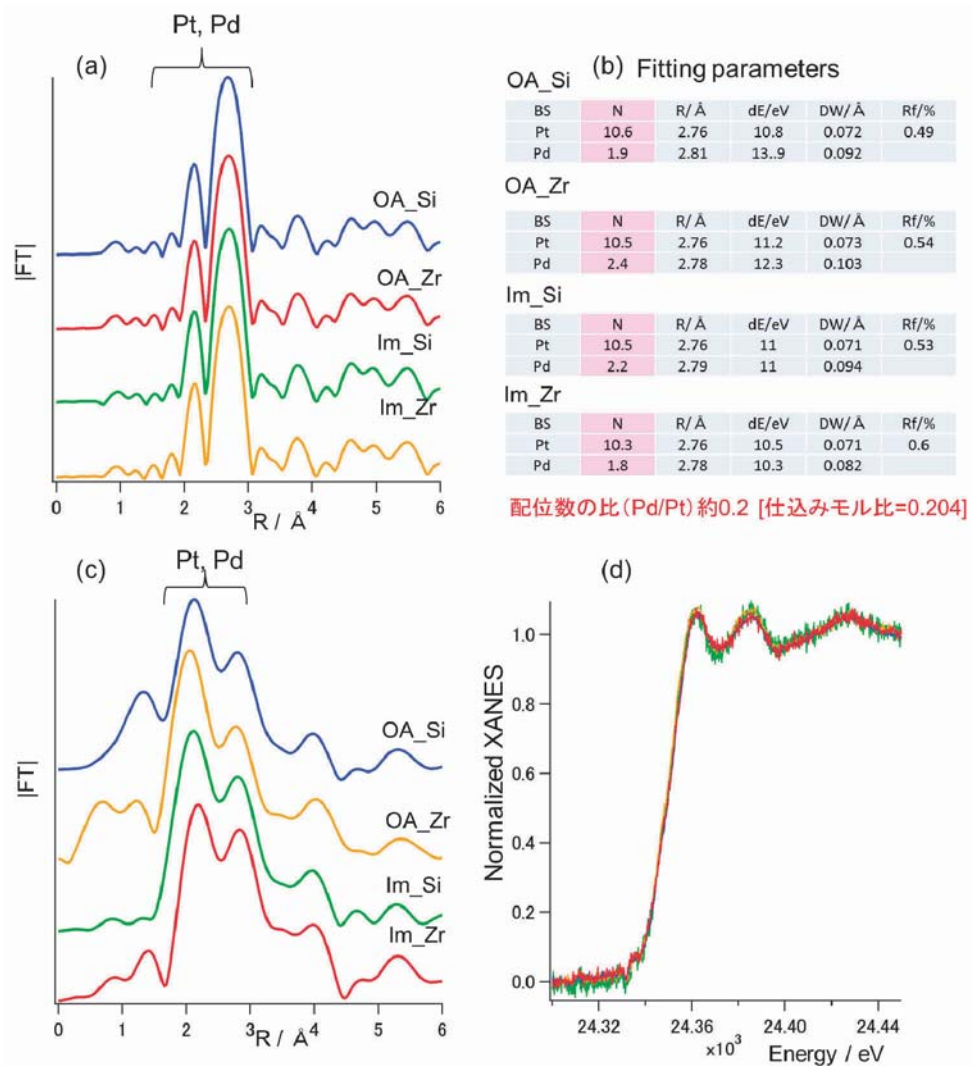


図 2. Aged 触媒の(a) Pt L_{III} EXAFS のフーリエ変換、(b) Pt L_{III} EXAFS フィッティングパラメータ、(c) Pd K EXAFS のフーリエ変換、(d) Pd K XANES

参考文献：

- [1] Platinum 2009 日本語版 (http://gold.tanaka.co.jp/market_data/pla_2009.pdf), pp. 39, Johnson & Matthey (2009).