

# 自動車排ガス浄化触媒における 貴金属成分の酸化還元挙動の解明 ～高輝度放射光を用いた触媒のリアルタイムモニタリング～

## 概要

首都大学東京都市環境科学研究科の穴戸哲也教授および京都大学工学研究科の田中庸裕教授、同朝倉博行特定助教らは、東京大学大学院理学系研究科（佃 達哉教授）をはじめとする国内6の大学・研究機関と共同で、貴金属成分の酸化還元挙動を解明した。

自動車排ガス浄化触媒における貴金属成分の酸化還元挙動を触媒動作条件下における「その場観察」によって明らかにした。自動車排ガス浄化触媒中の貴金属粒子は非常に長い時間高温に晒されるため、次第に粒子同士がくっつき合わさってより大きな粒子を形成し、触媒活性の低下を招く。本研究では、貴金属粒子表面の酸化過程において、酸化された箇所が徐々に広がっていくのに対して、還元過程では表面がランダムに還元されていくことを見いだした。この知見は、貴金属使用量の低減あるいは高耐久化への指針になると期待される。

◎本研究成果は2017年12月11日、Journal of the American Chemical Society にオンライン掲載されました。

## 1. 背景

自動車排ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、未燃焼の燃料成分などの有害物質を浄化する (三元触媒反応) ために、自動車排ガス浄化触媒には大量のロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) などの貴金属元素が利用されており、2012年にはRh、Pd、Ptの年間生産量の内、それぞれ80、70、40%が自動車排ガス浄化触媒に利用されている。世界的な自動車排ガス排出基準の厳格化や自動車台数の増加を背景に、自動車排ガス浄化触媒における貴金属使用量の低減は喫緊の課題となっている。自動車排ガス浄化触媒は、10万kmにも及ぶ長距離走行においても高い排ガス浄化性能を維持することが求められるが、1000度近くに及ぶ高温下での使用により、もともと微粒子だった貴金属成分が互にくっつき合わさって触媒性能が低下してしまうことから、これを補うために大量の貴金属が使用されている。これまで、このような金属粒子成長過程の酸化還元に関して、実排ガスに近い環境における基本的な挙動は明らかではなかった。

自動車排ガス浄化触媒の高耐久化は、高価な貴金属使用量の低減につながり、経済的なインパクトも大きい。さらに、三元触媒反応は金属粒子の酸化還元、COやNO等の小さな気体分子の吸着、酸化、還元といった、触媒化学における基本的かつ重要な過程で構成されるため、学術的にも興味深い。しかし、高温条件下でCO、NO、O<sub>2</sub>、炭化水素 (Hydrocarbon, HC) などが流れる触媒上において、数nm程度の微粒子の貴金属成分の状態を分析することは容易ではない。これまで、NOとCOのみによる触媒反応、触媒反応後の貴金属成分の酸化還元状態の評価など、多

岐にわたる分析を総合することで自動車排ガス浄化触媒の理解が深められてきたが、本研究では、Rh系自動車排ガス浄化触媒について、X線吸収分光法(XAS)<sup>[1]</sup>および多種のガス分析装置を用いて、模擬排ガス環境下でリアルタイム分析を行うことにより、Rh粒子の酸化還元挙動に関する知見を得た。

## 2. 研究手法・成果

世界最高レベルの強度を有する大型放射光施設 SPring-8<sup>[2]</sup>の共用ビームライン BL01B1にて、X線吸収分光法と様々なガス分析が可能な Operando<sup>[3]</sup>XASシステムを構築した。この装置は、ガス混合装置によりCO、NO、HCおよびO<sub>2</sub>を含む模擬排ガスを作って、XAS測定が可能な高温触媒反応装置に導入し、触媒反応後の出口ガスをマイクロガスクロマトグラフ、NO<sub>x</sub>計、四重極型質量分析計で分析することができる。本実験では、自動車排ガス浄化触媒として、酸化アルミニウム担体に対して質量比で1%のRhを含むモデル触媒を用いて、各種ガス分析装置により、想定する触媒反応が進行していることを確認しながら、XAS分析により貴金属成分の酸化還元挙動を追跡した。各分析結果を詳細に解析したところ、貴金属粒子表面の酸化過程において、酸化された箇所が徐々に広がっていくのに対して、還元過程では表面がランダムに還元されていくことを見いだした。この知見は、貴金属使用量の低減あるいは高耐久化への指針になると期待される。本研究は、自動車排ガス浄化触媒上の貴金属粒子が模擬排ガス中でどのように酸化還元を起こすのかという基礎的な知見を与えるだけでなく、Operando XASシステムが触媒のその場分析に対して、強力なツールであることを実証していると言える。

### 【用語説明】

[1] X線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS): 試料に対して、X線のエネルギーを変化させながら吸収スペクトルを測定する手法。元素ごとに特定のエネルギーにおいてX線の急激な吸収が起こる(X線の吸収が起こるエネルギーを元素の吸収端と呼ぶ)。吸収端付近のX線吸収スペクトルを解析することで対応元素の電子状態(酸化還元状態)や隣接原子種、原子間距離、配位数といった情報が得られる。

[2] 大型放射光施設 SPring-8: 兵庫県の播磨科学公園都市にある、世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設であり、高輝度光科学研究センター(JASRI)が運転と利用者支援を行っている。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のこと。SPring-8ではこの放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究を行っている。

[3] Operando(オペランド): ラテン語で *working*(動作中の) という意味。触媒化学においては、特に触媒反応中の「その場で」各種分析を行うことを指す。

## 3. 波及効果、今後の予定

- 本研究においては触媒反応中の生成ガスとX線吸収分光法による貴金属成分の変化を分析することにより、貴金属成分の酸化還元挙動に関する知見を得ることができた。この結果は自動車排ガス浄化触媒の耐久性向上に関する知見を与えると期待される。
- CO、NO<sub>x</sub>などの有害物質が触媒表面にどのように接触して、浄化が進行しているのかはわかっていない。今後は、触媒表面に吸着したガス成分の分析を可能とする赤外分光法を組み合わせることにより、より詳細な自動車排ガス浄化触媒の反応機構を明らかにする。
- 本研究においては実験室系で一般的な模擬排ガスを利用したが、より現実に近い条件あるいは実排ガス環境下における貴金属成分の挙動を明らかにする必要がある。

## 4. 研究プロジェクトについて

文部科学省 元素戦略プロジェクト拠点形成型 京都大学 実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点

Program for Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB)

### <論文タイトルと著者>

タイトル : Dynamic Behavior of Rh Species in Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Model Catalyst During Three-Way Catalytic Reaction - An Operando XAS Study

著者 : Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Toshiaki Ina, Kazuo Kato, Kiyofumi Nitta, Kei Uera, Tomoya Uruga, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido, Junya Ohyama, Atsushi Satsuma, Katsutoshi Sato, Akira Yamamoto, Satoshi Hinokuma, Hiroshi Yoshida, Masato Machida, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka

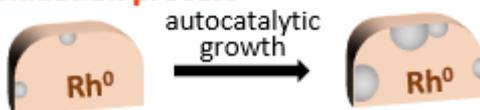
掲載誌 : Journal of the American Chemical Society

### <イメージ図>

#### Reduction process



#### Oxidation process



## 発表についてのお問い合わせ

首都大学東京 総合研究推進機構 URA 室

Tel : 042-677-2728

E-mail : ragroup@jmj.tmu.ac.jp