自己再生自動車触媒の XAFS, DANES による構造研究

水 木 純 一 郎

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 ☎ 679-5418 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1, SPring-8

(2006 年 2 月 28 日受理)

A Structural Study on Self-regenerative Catalyst for Automotive Emissions Control by XAFS and DANES

Jun'ichiro MIZUKI

Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency
SPring-8, 1-1-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5418

(Received February 28, 2006)

A mechanism of how the Palladium-composite Perovskite catalyst for automotive emissions control keeps its activity long-lived is investigated by using XAFS and DANES (Diffraction Anomalous Near Edge Structure), a family of an anomalous X-ray diffraction techniques. The conventional catalysts are finely divided precious metal particles dispersed on a solid support. Since they suffers from heat in the car, their activity deteriorates because of the growth and agglomeration of the particles. Recently, however, the Palladium-composite Perovskite has been found to have retention of high catalyst activity during long-term use and ageing. In order to investigate the mechanism of such an ideal property in the atomic level, X-ray diffraction and absorption techniques were employed. We find that as the catalyst is cycled between oxidative and reductive atmospheres typically encountered in exhaust gas, palladium reversibly moves into and out of the perovskite lattice. This movement appears to suppress the growth of metallic palladium particles.

1. は じ め に

文明の発達した現代社会において我々はもう車なしの生活は考えられない。しかし、その一方で環境問題が世界的な問題となっており、車がこれらの問題の根源の 1 つとしてその利用形態が問われている。本稿はこの問題に対して僅かではあるが光を与える研究成果が発信できたのでそれを紹介するものである。

ところで、最近では大型の全国共同利用の放射光施設や中性子施設も産業利用を推進しており様々なプログラムがはしっている。大きな国家予算が投入され建設された施設としては、基礎科学に対する寄与だけでなく、国民への還元が比較的早いサイクルで期待される産業利用を奨励するのも当然であろう。SPring-8 は世界を代表する第三世代大型放射光施設であり、様々な分野の産官学の研究者、技術者が高輝度 X 線を享受している。我々

原子力機構としても SPring-8 に 4 本の専用ビームラインを持ち、物質科学分野を中心に独自研究を展開している。世界最高性能を持つユニークな放射光施設の有効利用を考えると、広い意味での原子力総合科学の発展に寄与することに責任を持っており、ここでの研究成果が人類の平和と社会福祉に貢献できることを願っている。このように説明すると、我々が本稿で紹介する自動車排ガス触媒の研究をテーマに選ぶのも自然にご理解いただけるであろう。

これから本稿でご紹介するものは、SPring-8 の放射光 X 線という最先端科学技術が実デバイスである自動車排ガス触媒の開発に寄与し、それが実際の車に使われるといった研究例である¹⁾。

2. 自動車排ガス触媒に関する予備知識

ガソリン車からの排ガスには、なにも対策を施さなければ人類にとって有害となる 3 種類のガスが輩出される。それらは、一酸化炭素 (CO)、未燃燃料 (HC)、窒

E-mail: mizuki@spring8.or.jp

素酸化物 (NO_x) で、前者2種類のガスは酸化して二酸化炭素と水として、 NO_x は還元して窒素と酸素に無毒化して大気中に排出する必要がある。この無毒化に活躍するのが触媒である。世界的に排ガスに対する規制が厳しくなるに従いエンジンシステムの改善、改良と同時に高機能触媒の開発が急がれている。特にエンジン始動直後からの排ガス浄化が強く求められるようになり、エンジン直下に搭載できる耐熱性の高い触媒開発が焦点となってきた。現在の車に搭載されている触媒は、貴金属微粒子が高温環境下でもできるだけ凝集による活性点の減少を防ぐためにアルミナやセリア・ジルコニアの複合酸化物といった比表面積の高いセラミックス粒子の上に貴金属を分散させた担持触媒である。しかし、延命効

Fig. 1. Comparison of catalyst activity change between the present catalyst (Pd-perovskite) and the conventional catalyst (Pd-impregnated Al_2O_3) during ageing.

果はあるものの 800°C という高温環境下では触媒微粒子の肥大化は避けられず自動車の一生の目安である 10 万 km を超えるあたりでは、触媒として規制値以下に排ガスを浄化することができなくなって自動車としての寿命を迎えることになる。これを回避するために触媒調整時から貴金属の量を増やして劣化分を補っているのが現状であった。また現在の自動車用ガソリンエンジンは、酸素センサーを用いて空気と燃料の比率（空燃比）が化学的に等量点となるように電子制御されているために、触媒は常に 1~4 Hz といった周波数で酸化還元雰囲気揺らぎにさらされている。このような中で、**Fig. 1** に示すように、2001 年にダイハツ工業(株)の田中らは、全く劣化しない、「永遠の命」を持った触媒を開発した²⁾。それは、アルコキッド法で調整された Pd とペロブスカイト型酸化物 $\text{La}(\text{FeCo})\text{O}_3$ （一般に ABO_3 と書く）の複合酸化物であるが（構造の答えを先取りして $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ と書いておく。）このデータは、触媒を実エンジン排気管に装着し、 900°C で 100 時間加速耐久試験を行ったものである。透過型電子顕微鏡による観察を見てみよう。**Fig. 2** は、従来型の Pd 触媒が 120 nm 程度の粒径まで肥大化しているのに比べ、今回の新しい触媒の Pd 粒径は 1~3 nm である。どうやら機能が劣化しない直接の理由は、触媒微粒子の肥大化が起きていないことがわかったが、当時はこれがなぜ肥大化が起らないのか、たまたまであったのかその科学的な原因がわからず実自動車への搭載には二の足を踏んでいた。このような状況で登場したのが放射光 X 線の XAFS, DANES

Fig. 2. TEM photographs for Pd/ Al_2O_3 and Pd-perovskite after ageing in engine exhaust gas at 900°C for 100 h. (a) The particles of Pd on alumina enlarged up to 120 nm. (b) Metallic particles of Pd kept finer by about 1 to 3 nm in diameter on the surface of perovskite particles.

(Diffraction Anomalous Near Edge Structure) で、「機能や物性は必ずその物質が持つ構造と密接な関係がある」という構造物性学の立場から以下に永遠の命の種明かしをする。

3. Pd は何処へ？

従来 Pd は、その安定原子価とイオン半径を考慮するとペロブスカイト結晶に固溶させにくいと考えられている。今回の触媒の構造に関する疑問は、Pd は従来の触媒と同じようにペロブスカイト型酸化物に微粒子として担持されているのか、それともペロブスカイト型結晶に取り込まれているのか謎であった。すなわち、ペロブスカイト型結晶の A-サイト、または B-サイト、あるいは結晶格子の外に存在している可能性がある。触媒調製時の X 線回折実験では、Pd 金属としての回折ピークは観測されないものの、これは Pd の量や微粒子であることを考慮すると、たとえ金属微粒子として担持されていても回折ピークとして観測されなくても不思議ではない。触媒試料の粉末 X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。排ガスの酸化還元変動をモデル化し、触媒試料を酸化（大気中）、還元（水素 10%）、再酸化（大気中）の順にそれぞれ 800℃ 1 時間熱処理を行った 3 種類の試料を準備して比較した。実験では、触媒試料に窒化ホウ素（BN）を混ぜてペレット状にしたため全ての試料に BN の回折ピークが観測されている。酸化、再酸化処理された試料ではペロブスカイト構造からの (100), (110) 回折ピークがほぼ重なって観測されているが、還元処理された試料では、(100), (110) 回折ピークが酸化処理した試料ものに比べ低角側にシフトしており、さらに La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ と同定された新たな回折ピークが観測されている。これらの回折実験から以下のことが想像できる。すなわち、還元処理によりペロブスカイト格子から酸素が抜けるため格子定数が伸び、それと同時に結晶が一部

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the samples oxidized in air, reduced in hydrogen/nitrogen mixture and re-oxidized in air.

壊れて La_2O_3 が形成され、それらが空気中の水分を吸収して $\text{La}(\text{OH})_3$ へと変化していつている。ところがこれらの変化は、再酸化処理によってほぼ完全に元のペロブスカイト結晶に再生されることがわかる。しかし、この実験だけでは未だに Pd の行方はなぞのままである。

我々はペロブスカイト型結晶の結晶構造因子を知っている。導入した Pd がどこに存在しているのかを知るだけであれば、X 線異常分散効果を利用した回折実験で仮定や近似、モデルを立てることなくその存在位置を決定することができる。以下にそれを示す。

4. DANES 法による格子位置決定

吸収分光法である EXAFS 法は局所構造解析手法として 30 年以上の歴史があり、解析手法も確立し広い分野で利用されている。一方、回折法と吸収分光法とを合体させた DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) 法が 1991 年に提案され³⁾、結晶格子位置や場所を選択した局所構造解析手法としてその地位を確立してきている⁴⁾。この DAFS 法は EXAFS 法と同じように入射 X 線エネルギーを注目する元素の吸収端から約 1 keV のエネルギー範囲で変化させて回折強度を測定する方法であるが、吸収端近傍だけのエネルギー範囲に注目した回折強度を測定する方法を DANES (Diffraction Anomalous Near Edge Structure) 法と名づけて、この方法が今回の疑問に答えを出してくれることを示そう。

元素の X 線散乱断面積は原子散乱因子として次のように書かれる。

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f_1(E) + if_2(E) \quad (1)$$

ここで右辺第 1 項は、Thomson 項で、散乱ベクトルの大きさ Q に依存するだけで入射 X 線エネルギー E には依存しない。第 2 項、第 3 項は入射 X 線エネルギーに依存する異常分散項といわれるものでそれぞれ実数項と虚数項で互いに Kramers-Kronig の関係で結びついている。K-吸収端のような励起される電子の空間的な広がりが X 線の波長に比べて十分に小さい場合には、異常分散項の散乱ベクトル依存性は無視してよい。ペロブスカイト型結晶格子は、一般に ABO_3 と表されることを述べたが、A-サイト、B-サイト、O-サイト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格子の (100), (110) の結晶構造因子は、

$$F(100) \propto |f_A - f_B - f_O|, \quad F(110) \propto |f_A + f_B - f_O| \quad (2)$$

と表される。もし Pd 原子がペロブスカイト結晶の格子位置に存在していなければ Pd は回折強度には寄与しないので、(100), (110) の回折強度は Pd の K-吸収端近傍のエネルギーには依存せず一定である。ところが Pd

Fig. 4. (a) and (b) are the DANES spectra at (110) and (100) of the oxidized catalyst. (c) and (d) are the DANES spectra at (110) and (100) of the reduced catalyst.

原子がB-サイトの位置に入っていると(2)式より(100)回折強度はPd K-吸収端近傍では上に凸、(110)回折強度は下に凸となることが計算される。実験結果を見てみよう。Fig. 4 (a), (b)は、酸化環境下で処理された試料の(110), (100)回折強度のPd K-吸収端近傍のエネルギー依存性の実験結果である。統計誤差は大きいものの明らかに(110)では下に凸、(100)では上に凸となっており、この変化量はPd原子が5 at%であるとしてすべてB-サイトに入っているとして計算された値(図では実線)と一致している。ところが還元環境下で処理された試料を用いた同様の実験では、Fig. 4 (c), (d)に見るように(110), (100)共に回折強度のエネルギー依存性は観測されなかった。ここまでの実験結果を纏めると、酸化環境下ではPd原子はペロブスカイト結晶格子のB-サイトに位置していること、また予測されることは、還元環境下ではPd原子はペロブスカイト結晶格子位置にいないことである。ここまでわかると、詳細な構造解析はXAFS法に任せられる。

5. XAFS法による詳細構造決定

ここでは簡単にXAFS法を説明しておこう。注目する元素の吸収端近傍の1 keV程度までのエネルギー範囲のX線吸収係数にその元素の周りの局所構造を反映して微細構造が観測される(広域X線吸収微細構造:

Fig. 5. Comparison of XANES spectra near Pd K-edge among oxidized, reduced and re-oxidized Pd-perovskite catalysts, together with PdO and Pd foil as reference materials. The valence state of Pd changes reversibly in a redox cycle.

EXAFS)。この微細構造を解析することにより、注目する元素からどれだけ離れたところにどのような原子が何個存在するのか、さらにそのような構造の乱れや格子振動などの情報も導くことができる。また、吸収端直上の吸収スペクトル(X線吸収端近傍構造:XANES)には電子励起の空準位に関する情報が含まれており、特に吸収原子の価数を議論することができる。Fig. 5に3種類の触媒試料の他に、参照物質として金属Pdと酸化物であるPdOの観測されたXANESを示す。酸化、再酸化

処理された触媒試料の吸収端は、+2 価として存在している PdO の Pd のそれよりもわずかではあるが高エネルギー側にシフトしており、酸化処理された試料の Pd の原子価は、+2 価よりも高価数であることが示唆される。浜田による密度汎関数法を用いた第 1 原理計算によると¹⁾、Pd は +3 であることが予測されており実験結果とも定性的に一致している。一方、還元処理された試料では、その Pd 原子の吸収端は金属 Pd の吸収端とほぼ重なっており Pd は金属状態になっていることが予想される。すなわち、Pd 原子はペロブスカイト結晶格子位置にはなく、外に出て金属微粒子となっていることが予想される。これは、先で示した DANES による予測と一致している。さらに EXAFS 解析をすることによって、酸化-還元-再酸化のサイクルで構造がどのように変化していくのかが決定的となる。Fig. 6 (a) は、実験で観測された EXAFS 振動をフーリエ変換することによって求められた Pd の周りの動径構造関数を示す。酸化、および再酸化処理された試料の第 1 近接ピークは最近接酸素との相関を表している。一方、還元処理された試料のそれは、Pd と Co の合金の存在を仮定すると説明される Pd-Pd, Pd-Co の相関を表している。これらの局所構造を定量的に求めるには、第 1 近接ピークを逆フーリエ変換したものを EXAFS 関数でフィッティングすればよい（これは EXAFS の確立された解析方法で詳細は教科書を参照されたい³⁾）。Fig. 6 (b), (c) にその結果を示す。この EXAFS 解析の結果から、酸化、再酸化処理された触媒試料では、Pd 原子は最近接原子として 6 個の酸素原子に囲まれており、ペロブスカイト型結晶構造の酸素 8 面体の中心、すなわち B-サイトに Pd 原子が位置していることが結論される。これは、DANES の結果と一致している。一方、還元処理された触媒試料では、Pd 原子がペロブスカイト結晶格子から析出し、共に析出したと考えられる Co 原子と合金を作り、最近接原子のうち 57 % が Co 原子、43 % が Pd 原子である金属粒子を形成していることが結論される。これも DANES の結果と矛盾しない。しかし、ここで実験を行った試料は、実自動車排ガス環境下で酸化や還元処理を行ってそれを取り出して室温、大気中で構造を解析したのであって、実環境下でのその場観察を行っていない。このため疑い深い方は、本当に Pd 原子が環境変動サイクルによって可逆的に構造変化を起こしていることに疑問を抱くであろう。この疑問にお答えしよう。

6. 時分割 XAFS 実験によるその場観察

XAFS 測定や DANES 測定では、入射 X 線エネルギーを単色化して数 eV のエネルギー刻みでエネルギー挿引

を行いながら実験を行う。このため、どうしても分光器を動かす時間が必要となり比較的早く時間変化する構造を追っていく実験は制限を受ける。これを克服するためにエネルギー分散型 XAFS (DXAFS) 法が提案され既に実験が行われている⁶⁾。この方法は、放射光からの白色 X 線を湾曲した分光結晶を用いて結晶位置に焦点を

Fig. 6. (a) Radial structure function around Pd calculated as the magnitude of the Fourier transform of the k^3 -weighted EXAFS oscillations. Pd-O, Pd-Pd and Pd-Co are explained in the text. (b) Fourier-filtered EXAFS spectrum together with the obtained parameters.

結ぶことによって EXAFS に必要なエネルギー全領域の X 線を同時に試料に吸収させ、吸収後の X 線を位置敏感検出器や CCD 検出器で観測することによってサブミリ秒で EXAFS 測定が可能となる（時間分解能は試料条件によって異なる）。我々は、SPring-8 の共用ビームラインである BL-28B2 に設置されている DXAFS 装置⁷⁾ を利用し、実環境を模擬したその場観察実験を行い、実際に Pd 原子が動いているのを観測した。触媒試料は、車への搭載を考えて Co を含まない $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ で、その場観察用の電気炉、ガス導入システムを製作し、酸化雰囲気、還元雰囲気は、それぞれ酸素 50 %、窒素 50 % の混合ガス、水素 50 %、窒素 50 % の混合ガスで 20 ml/分の速度で試料にガスを供給した。ガスの切り替えは電磁バルブで行い、ガス切り替えを時間原点に取れば、試料位置にそのガスが到着するまでに 12 秒程度を要する⁸⁾。Fig. 7 (a), (b) は、温度 400 °C で酸化状態から還

元環境へ、還元状態から酸化環境へ雰囲気を切り替えたときの XANES の変化の様子を時間分解能約 1 秒で記録したものである。また、Fig. 8 (a), (b) には EXAFS 振動から計算された動径構造関数の時間発展を示す。この図で Pd-O の位置は、ペロブスカイト型結晶の B-サイトから最近接酸素までの距離に、また Pd-Pd の位置は金属 Pd の結晶構造である面心立方格子の最近接 Pd-Pd の位置に対応する。これらの結果からわかるように、ガス切り替えから試料までの時間が約 12 秒かかることを考慮すれば、400 °C という比較的低温でも 1 秒以内（時間分解能以下）に Pd 原子がペロブスカイト結晶格子の B-サイトから外へ、またその逆の動きを可逆的にすることが疑いのない事実であることが確認された。このような可逆的な結晶構造変化の概念を Fig. 9 に示す。

これでペロブスカイト型結晶の触媒がなぜ永遠の命を持っているのか、そのなぞが科学的に解明された。すな

Fig. 7. Time evolution of XANES spectrum at Pd K-edge of $\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ at 400 °C in (a) reduction process and (b) oxidation process.

Fig. 8. Time evolution of the radial distribution function around Pd of $\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ at 400 °C in (a) reduction process and (b) oxidation process.

Fig. 9. Schematic picture of the movement of Pd atom (picture of the self-regeneration catalyst).

わち、実自動車排ガスの酸化還元環境変動に応じてPd原子がペロブスカイト型結晶のB-サイトと結晶の外を行き来するため触媒金属であるPd原子の粒成長が抑制されるからである。いわゆる自己再生機能をこの触媒は持っているといえる。

7. お わ り に

今回紹介した触媒は、ただ単に永遠の命を持つ触媒のなぞを解いたということに留まらず、新しい触媒の概念を提示したと考えている。これまでは触媒金属を微粒子として他の酸化物などに担持させてできるだけ微粒子のままで保持させることに開発の焦点が注がれていた。しかし、今回の触媒は、触媒が曝される環境に応じてその形を変えることで機能を持続させるという新しい設計概念である。今回紹介した触媒は、従来触媒に比べて貴金属であるPdを70%から90%も低減することができる。最近、実自動車触媒でPdと同時に組み合わせて使われる同じく貴金属であるPt, Rhにも同じ概念で触媒作成に成功し⁹⁾、この触媒技術は、今後の国際基準となり世界の貴金属資源問題に関して大きく寄与することが期待される。

まお、本稿で紹介した研究は、(独)日本原子力研究開発機構 西畑保雄氏、赤尾尚洋氏(現鳥取大)、ダイハツ工業(株) 田中裕久氏、上西真里氏、谷口昌司氏、豊田中央研究所 木村希夫氏(現(株)キャタラー)、岡本篤彦氏(現立命館大)、(財)JASRI 加藤和男氏、宇留賀朋哉氏、東京理科大 浜田典昭氏、との共同研究で進められたものであり、各共同研究者に感謝いたします。

文 献

- 1) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto and N. Hamada: *Nature* **418**, 164 (2002).
- 2) H. Tanaka, M. Uenishi, I. Tan, M. Kimura and K. Dohmae: *Topics in Catalysis*, ed. by N. Kruse, A. Frennet and J.-M. Bastin, Kluwer Academic, Plenum Publishers **16/17**, 63 (2001).
- 3) H. Stragier, J.O. Cross, J.J. Rehr, L. Sorensen, C.E. Bouldin and J.C. Woicik: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3064 (1992).
- 4) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirosawa, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L.B. Sorensen, C.E. Bouldin and T. Matsushita: *Jpn. J. Phys.* **32**, Suppl. 32-2, 203 (1993); 日本語の解説として、水木純一郎: *放射光* **6**, 309 (1993); までりあ **34**, 872 (1995); *固体物理* **39**, 143 (2004).
- 5) 教科書として例えば、宇田川康夫編: “X線吸収微細構造”(学会出版センター, 1993).
- 6) 岩澤康裕, 野村昌治, 水木純一郎: *化学* **59**, 32 (2004).
- 7) K. Kato, T. Uruga, H. Tanida, S. Yokota, M. Yamanaka, Y. Imai and K. Kajiura: *SPRING-8 User Experiment Report* **9**, 167 (2002 A).
- 8) Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, K. Kato and T. Uruga: “The ECS Proceedings Volume from the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry V”, ed. by E. Opila et al. (2004)p.182.
- 9) H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura and K. Kaneko: submitted to *ANGEWANDTE CHEMIE*.