



課題番号： 2007I005
研究責任者： 辻 淳一（株東レリサーチセンター）
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 PF-AR NW-10A
利用期間： 平成 20 年 1 月～12 月

自動車排ガス触媒担体及び担持金属の
in-situ XAFS 測定による動的挙動分析
The Dynamical Analyses of exhaust catalysis by *in-situ* XAFS measurements

国須 正洋¹、辻 淳一¹、山元 隆志¹、稲田 康宏²、野村 昌治²、角田 範義³
Masahiro Kunisu¹, Junichi Tsuji¹, Takashi Yamamoto¹,
Yasuhiro Inada², Masaharu Nomura², Noriyoshi Kakuta³

¹ 株東レリサーチセンター、² 高エネルギー加速器研究機構、³ 豊橋技科大
¹Toray Research Center Inc., ²KEK-PF, ³Toyohashi Univ. of Technology

アブストラクト： ディーゼル排ガスにおける NO_x 除去触媒として期待される Ag/Al₂O₃ 触媒に対し、活性が高いとされる H₂ 流通時と、同じ還元性ガスである CO 流通時について、*in-situ* XAFS を用いて銀の状態の比較を行った。H₂ 流通時に生成する Ag-Ag 成分は、Ag 金属よりも原子間距離が小さく、数原子の Ag クラスタとなっている可能性が考えられる。一方、CO 流通時は、H₂ と異なり、Ag 金属と同様の成分が認められ、水素流通時に認められたクラスタは生成していないと考えられる。また、H₂ と CO を混合したリッチガス処理では、CO が多く含まれるにもかかわらず、H₂ 流通時と同様クラスタが生成している可能性が考えられる。

In-situ Ag K-edge XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) measurements of alumina-supported silver (Ag/Al₂O₃) were carried out in order to examine the dependence of flow gases. Ag-Ag interatomic distance of Ag/Al₂O₃ derived with hydrogen (H₂) flow was shorter than that of Ag metal. The shortage was attributed to the generation of the Ag clusters composed of several silver atoms. Larger particle of silver were generated with flow of carbon monoxide (CO) instead of H₂. The flow of “rich” gas contained both H₂ and CO induced Ag clusters in spite of the presence of CO.

キーワード： 自動車排ガス触媒、ディーゼル、*in-situ* XAFS、NO_x 浄化、Ag

1. はじめに： 自動車用排ガス触媒は環境対策への対応のため、目覚ましい開発・研究が行われている。自動車のエンジンには大きく分けて、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンの 2 種類があるが、低 CO₂ 排出量や低燃費などの利点から、ディーゼルエンジンへ主眼がおかれつつある。ディーゼルエンジンの排ガス触媒として、HC(hydrocarbon)や NH₃ など還元剤として NO_x を選択的に還元させる触媒の研究が活発に行われている。特に、HC を還元剤として用いる場合は、空燃比をリーン/リッチ間で切り替えることにより、排ガス中の HC 濃度を一時的に高い状態とし、NO_x 浄化を行う方法が検討されている。

上記触媒において、リーン/リッチ間のなどの雰囲気変化により担持金属の化学状態がどのように変化するのか、雰囲気切り替え時にどのく

らの時間で状態変化が起こるのかを捉えることは、これらの触媒能及び雰囲気応答性を量る上で非常に重要な情報となる。特に、銀は、活性な状態が Ag⁺もしくは Ag_n^{δ+}クラスタなどといわれており、雰囲気による状態変化は興味深い。^{1, 2)}特に、水素導入により Ag_n^{δ+}クラスタが生成すると共に、HC-SCR の NO_x 浄化特性が劇的に上昇することが報告されている(「水素効果」)²⁾ただし、この水素効果については、水素と同じ還元性ガスである CO の下、もしくは模擬排ガスの下で、どのような発現を示すかは詳細には明らかとされていない。

本研究では、ディーゼルエンジン排ガス触媒として注目されている Ag/Al₂O₃ について、担持金属元素の *in-situ* XAFS 測定を行い、担持金属の局所構造変化・価数変化について明らかにすることを目的とする。また、それらについて、

時間分解測定を行うことにより、どのくらいの時間で状態変化が起こるのかを追跡する。

弊社では、本研究を遂行することにより、本研究による学術的貢献以外に、弊社での XAFS 分析（特に *in-situ* XAFS 分析）の取り組みを社外にアピールすることにより、他企業への分析サービスによる社会貢献を目指す。そのための技術資料作成や社外発表も目的の一つとしている。

2. 実験： 試料には Ag/Al₂O₃（銀担持量：4.6 wt%）触媒粉末を用いた。XAFS 測定は PF-AR NW10A（分光結晶 Si(311) を使用）で行った。Quick XAFS（QXAFS）測定による 1 分ごとのスペクトル取得を行い、ガス条件や温度条件の変化に伴う担持金属の挙動を観察した。実験時のガス雰囲気及び温度条件を図 1 に示す。はじめに 500℃ 酸化雰囲気中で前処理を行い、100℃ まで放冷後、H₂（0.1%）/N₂ バランス雰囲気または CO（0.2%）/N₂ バランス雰囲気に切替え、その後、100℃ から 500℃ へ昇温を行い、その際の銀の挙動変化を *in-situ* QXAFS により捉えた。

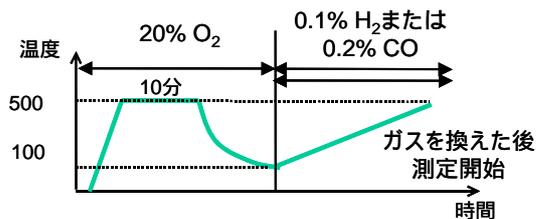


図1 ガス雰囲気及び温度条件

3. 結果および考察： 図 2 及び図 3 に、Ag/Al₂O₃ について、及びの結果を示す。H₂ 導入により、Ag-Ag 結合成分の強度（0.25 ~ 0.27 nm 付近）が昇温と共に増大することが確認された。一方、CO 導入の場合、Ag-Ag 成分強度の昇温時の増加量は、H₂ の場合と比べて極めて小さいことがわかった。

また、Ag-Ag 結合成分について、動径分布関数上のピーク位置について（位相シフト前の原子間距離）について、CO 処理を行った場合は、酸化処理後のもの及び銀金属と同様、0.27 nm にピークが現れる。一方、H₂ 処理の場合は、CO 処理とは異なり、銀金属よりも原子間距離の小さい、0.25 nm 付近にピークが現れた。H₂ 導入初期では、数原子の Ag クラスターが生成し、数原子の Ag クラスターは、原子間距離が銀金属と比べて小さくなることが報告されている。本実験でも同様の傾向が認められた。一方、CO 処理では、そのような傾向が認められず、還元により Ag クラスターではなく、原子数の多い Ag 粒

子または Ag 金属が生成したためと考えられる。

また、リッチ雰囲気（H₂(0.3%), CO(1%) /N₂ バランス）及びリーン雰囲気（H₂(0.1%), CO(0.2%), O₂(5%) /N₂ バランス）でも、H₂ 処理、CO 処理と同様の実験を行った。その結果、リッチ処理では、処理ガスに CO を多く含んでいるにもかかわらず、H₂ 処理と同様、Ag-Ag 成分の原子間距離が 0.25 nm 程度となった。また、リーン処理では、Ag-Ag 成分の減少が認められた。

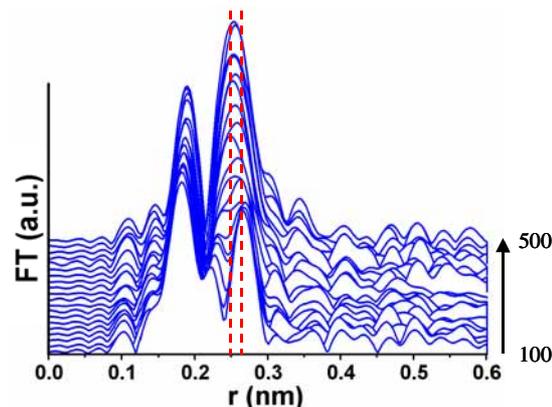


図2 Ag/Al₂O₃ 酸化処理後 0.1% H₂ 導入 100℃ から 500℃ まで昇温 Ag K-edge XAFS 動径分布関数の変化

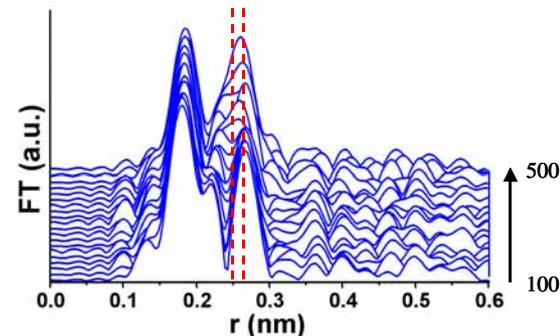


図3 Ag/Al₂O₃ 酸化処理後 0.2% CO 導入 100℃ から 500℃ まで昇温 Ag K-edge XAFS 動径分布関数の変化

さらに、比較のため、ガソリン排ガス触媒として実用化されている Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ 触媒についても、図 1 の H₂ 処理及び CO 処理を行った。その結果、H₂ 処理後と CO 処理後で顕著な違いは認められなかった。そのため、H₂ 処理によるクラスターの生成、及び CO 処理でのクラスター生成が認められないことは、Ag/Al₂O₃ 系に特有の現象であることが示唆された。

4. まとめ： 本研究ではディーゼル排ガスにおける NO_x 除去触媒として期待される Ag/Al₂O₃ 触媒に対し、活性が高いとされる H₂ 流通時と、同じ還元性ガスである CO 流通時と比較を行った。H₂ 流通時に生成する Ag-Ag 成分は、Ag 金属よりも原子間距離が小さく、文献の

結果と併せて考えると、数原子の Ag クラスタが生成している可能性が考えられる。一方、CO 流通時は、H₂ と異なり、Ag 金属と同様の成分が認められ、水素流通時に認められたクラスタは生成していないと考えられる。

また、H₂ と CO を混合したリッチガス処理では、H₂ 流通時と同様クラスタが生成している可能性が考えられる。

以上の結果について、今後、学会発表や論文投稿を行うことにより、ディーゼル排ガス触媒として期待される Ag/Al₂O₃ 触媒における、Ag の雰囲気依存性の特徴を XAFS でとらえることができたことを発表することにより、ディーゼル排ガス触媒の研究開発の促進につながると考えている。また、本結果を *in-situ* XAFS 実験の弊社での技術資料とし、社外にアピールすることにより、*in-situ* XAFS 実験の依頼分析を通じて、他企業の研究開発支援などに貢献することができると考えている。

参考文献

- 1) 亀岡聡他：第 2 回環境技術研究総合推進会議要旨集 (1998)
- 2) K. Shimizu, et al., *J. Phys. Chem. C*, 111, 950 (2007)
- 3) T. Miyadera, *Appl. Catal. B*, 2, 199 (1993)

成果発表状況：

- (1) 国須正洋 辻淳一 山元隆志 稲田康宏 角田範義、「自動車排ガス触媒の *in-situ* XAFS による模擬排ガス下での動的挙動」、PF シンポジウム(2009)