

令和 2 年 5 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14055

研究課題名(和文) その場分析による自動車排ガス浄化触媒の動的挙動解析

研究課題名(英文) Dynamic behavior study on automobile exhaust catalysts by operando technique

研究代表者

朝倉 博行 (Asakura, Hiroyuki)

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ユニット・特定講師

研究者番号：40631974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：自動車排ガス浄化触媒に利用されているロジウム、パラジウム、白金などの貴金属元素を汎用元素への置き換えることを目標に研究を進めた。様々な汎用金属元素の触媒活性を評価したところ、銅とニッケルを利用した触媒が比較的高い活性を示すことを見いだした。また、大型放射光施設SPring-8における触媒反応中のその場分析で、銅が共存することにより、ニッケルの状態が維持されることを見いだした。さらに鉄を第三成分として添加することでさらに活性が向上することを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自動車排ガス浄化触媒にはロジウム、パラジウム、白金などの貴金属が利用されており、その使用量の削減が求められている。本研究では汎用金属元素である銅とニッケル、さらにこれに鉄を添加した触媒が比較的高い活性を示すことを見いだした。現段階では実用化されている貴金属触媒の活性には劣るものの、更なる改良を望まれる。また、大型放射光施設SPring-8における分析で、触媒反応条件下における活性金属種の変化を明らかにした。本分析手法は、自動車排ガス浄化触媒のみならず、様々な触媒の分析に利用可能である。

研究成果の概要(英文)：Towards a sustainable society, we have studied non-precious metal based automobile exhaust catalysts (three-way catalysts) to reduce the use of precious metals like Rh, Pd, and Pt. After the screening of non-precious metals like Mn, Fe, Co, Ni, Cu as catalyst components, we found a binary catalyst of Cu and Ni exhibited relatively high catalytic activity. An operando study at SPring-8, we found coexistence of Cu species maintained catalytically active state of Ni during the catalysis. Addition of Fe as the third component to the Cu-Ni catalyst further improved catalytic activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：自動車排ガス浄化触媒 三元触媒 Operando X線吸収分光 XAS

1. 研究開始当初の背景

自動車から排出される炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)あるいは窒素酸化物(NO_x)などの有害物質はRh, Pd, Ptなどの白金族元素を用いた自動車排ガス浄化触媒によって、無害な二酸化炭素(CO₂)および窒素(N₂)へと変換、大気中へと排出されている(三元反応)。世界的な自動車生産量の増加および排ガス規制強化により、今日ではRh, Pd, Ptの年間使用量の半分以上が自動車排ガス浄化触媒に用いられている。資源の有効活用や環境保護の観点から、白金族元素の使用量低減あるいは脱却は喫緊の課題である。実用上の観点から重要な研究課題であるため、1970年代の自動車排ガス浄化触媒の実用化以降、大学および産業界のいずれにおいても膨大な研究が積み重ねられている。そこで、貴金属元素使用量の低減あるいは脱却の観点から卑金属系触媒の研究がなされてきた。しかし、高温や排ガス中の酸素濃度変動による活性金属種の酸化、還元、凝集の影響により、高活性と高耐久性を両立する卑金属系触媒の開発は困難であった。また、自動車排ガス浄化触媒においては、有用物質を合成するための触媒反応とは異なり、反応物、すなわち排ガスの組成が反応中に刻々と変化すること、また、成分数が多く、高温のために多様な反応が起こりうる。このため、実排ガス条件における触媒活性に重きを置く自動車排ガス浄化触媒の研究では触媒反応中の触媒の状態を明らかにすることが重要でありながら、その分析は困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、汎用的な卑金属元素を用いた三元触媒の開発および触媒反応中の動的挙動の解析を目的とした。前者については、Mn, Fe, Co, Ni, Cuなどの卑金属元素を活性成分として調製した単元系、二元系および三元系触媒に対して、NO, CO, C₃H₆, O₂が量論的に酸化還元を起こす比率で混合した模擬排ガス成分を流通させながら、触媒層温度を昇温した際の触媒活性を評価した。また、実排ガスの酸素濃度変動を模擬するために、触媒層を高温で保持し、模擬排ガス成分について量論量からO₂濃度を時間に対して変化させた際の触媒活性を評価した。後者については、CuとNiの二元系触媒に着目し、O₂濃度変動条件において触媒活性を評価しながら、X線吸収分光法を用いてCuとNiの化学状態をその場観察した。

3. 研究の方法

(1) 卑金属元素を用いた三元触媒の評価

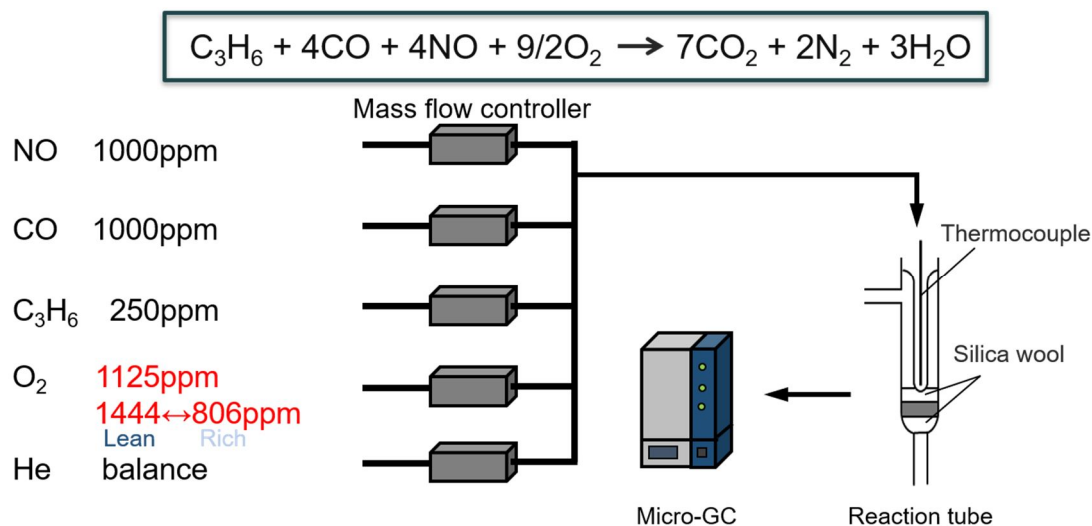


図 1 固定床流通型反応装置を用いた三元触媒反応の模式図

触媒調製は含浸法により行った。Mn, Fe, Co, Ni, Cuの硝酸塩を純水に溶解させ、担体としてγ-Al₂O₃を加えた。これを80°Cまで加熱したウォーターバス上で攪拌し、水分を蒸発させた。単元系触媒については担持金属量が10 wt.%となるように担持した。Cuに第二元素を加えた二元系触媒については金属として物質質量比で1:1、合計で10 wt.%となるように担持した。また、CuおよびNiに第三成分を加えた三元系触媒については、Cu, Niは金属として物質質量比で1:1、合計で10 wt.%となるように担持した。第三成分については5 wt.%となるように担持した。含浸後の粉末をアルミナ乳鉢で粉碎し電気焼成炉、大気下にて500°Cで3時間焼成した。焼成後室温まで放冷し、25-50メッシュに整粒した。石英反応管に触媒を200 mgを充填し30 mL min⁻¹のHe流通下900°Cまで昇温し、30 mL min⁻¹の5% H₂/Heに切り替え1時間還元処理を行った。次に示す昇温反応や酸素濃度変化反応等の石英反応管を用いて行う反応では、反応を開始する直前に

石英反応管を用いて高温還元処理を行い，He 流通下で降温してから反応を開始した。

昇温反応における触媒活性の評価には固定床流通型反応装置(図 1)を用いて行った。反応ガスが量論量となるように NO を 1000ppm，CO を 1000ppm，C₃H₆ を 250ppm，O₂ を 1125ppm とし，全流量が 100 mL min⁻¹ となるように He で調整した。ガスの流量はマスフローコントローラーにより制御した。温度は 100°C から 500°C まで 10 分で 50°C 昇温，20 分間保持し，生成物をマイクロガスクロマトグラフで検出，定量した。酸素濃度変化反応は昇温反応と同様に固定床流通型反応装置を用いて行った。反応ガスは NO を 1000ppm，CO を 1000ppm，C₃H₆ を 250ppm，O₂ を酸素過剰条件では 1444ppm，酸素不足条件では 806ppm とし，全流量が 100 mL min⁻¹ となるように He で調整した。He 流通下 500°C まで昇温した後，酸素過剰条件の反応ガス及び酸素不足条件の反応ガスを 2.5 時間ずつ流し合計で 12.5 時間反応を行った。

(2) その場分析による自動車排ガス浄化触媒の動的挙動解析

Operando XAS 測定は SPring-8 BL01B1 にて測定した。前もって高温還元処理を行った CuNi 触媒 200 mg を XAS 測定用加熱セルに充填し，30 mL min⁻¹ の He 流通下 900°C まで昇温し 5% H₂/He に切り替え 1 時間還元処理を行った。その後，He 流通下で 500°C まで降温し，NO を 1000ppm，CO を 1000ppm，C₃H₆ を 250ppm，O₂ を 1462.5ppm とし全流量が 100 mL min⁻¹ となるように He で調整した酸素過剰条件の反応ガスを流し，触媒反応を開始した。反応開始 2 時間半後に O₂ を 625ppm に切り替え，酸素不足条件とした。さらに 2 時間半後に再度 O₂ を 1462.5ppm に切り替え，触媒活性の変化および Ni K-edge, Cu K-edge の XAS スペクトル測定から Cu および Ni の酸化還元状態について評価した。

4. 研究成果

(1) 卑金属元素を用いた三元触媒の評価

自動車エンジン始動時に触媒層が加熱されていない条件を模擬し，Mn, Fe, Co, Ni, Cu の種々の組み合わせで調製した担持金属触媒について，昇温反応により低温領域での活性を評価した。図 2 に本触媒反応で最も困難な NO から N₂ への反応転化率を示す。Cu のみを担持した触媒に対して，Ni を添加すると触媒活性は低下する。但し，後述するように Ni を添加することで酸素過剰条件でも高い NO 還元活性を保つことがわかっている。そこで，Cu-Ni 系に対して，第三成分としてそれぞれ Mn, Co, Fe を添加したところ，Fe を添加した場合に 350°C 以上の温度領域で，卑金属触媒と同様の高温で水素還元前処理を施した 1wt.% Pt/Al₂O₃ 触媒に匹敵する高い活性を示すことを見いだした。Cu-Ni 触媒はプロピレンの転化率の低さが問題であったが，Fe の添加によりプロピレンの転化率が向上し，結果として一酸化窒素の還元効率も向上させることを見いだした。このことは，炭化水素の吸着および酸化過程を促進することが低温領域での高活性化に重要であることを示している。

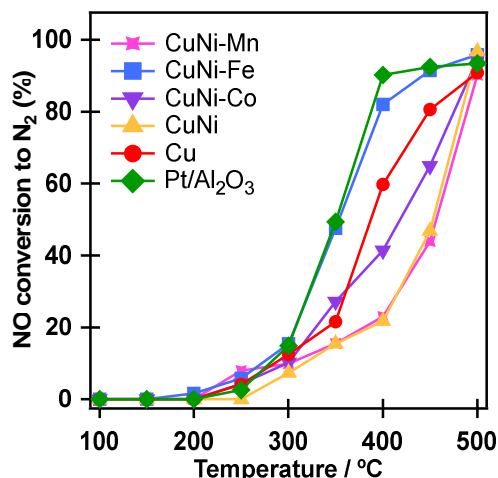


図 2 各種触媒の昇温反応における NO から N₂ への転化率

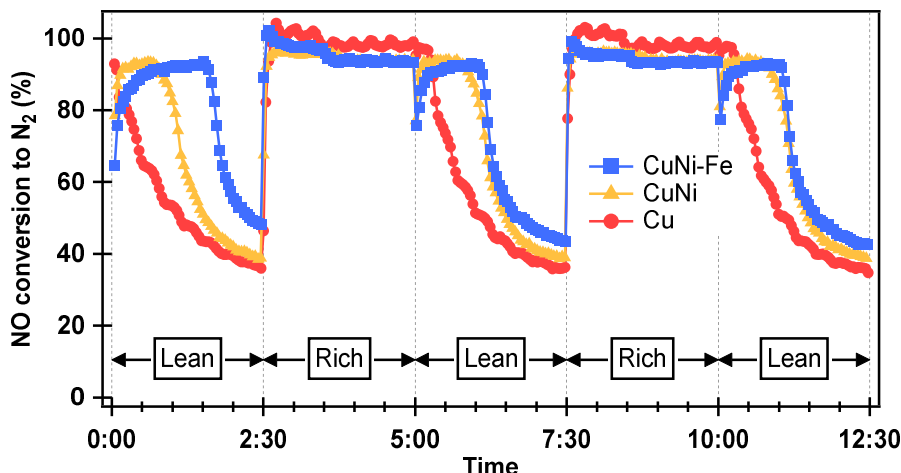


図 3 各種触媒の酸素濃度変動反応における NO から N₂ への転化率

次に実排ガスにおいて酸素濃度が大きく変動する条件を模擬し，Cu, CuNi, CuNi-Fe 触媒について，酸素濃度変動反応によりその耐性を評価した（図 3）. Lean は酸素過剰条件，Rich は酸素不足条件を表している．先に述べたように，Cu に対して Ni を添加することで，Rich 条件から Lean 条件に変化した後も，NO から N₂ への転化率が長時間維持されることがわかる．この効果は CuNi 触媒に Fe を添加した場合にも維持された．これらの結果は，CuNi-Fe が Pt 標準触媒と同程度の活性および耐久性を示すことを示唆している．

(2) その場分析による自動車排ガス浄化触媒の動的挙動解析

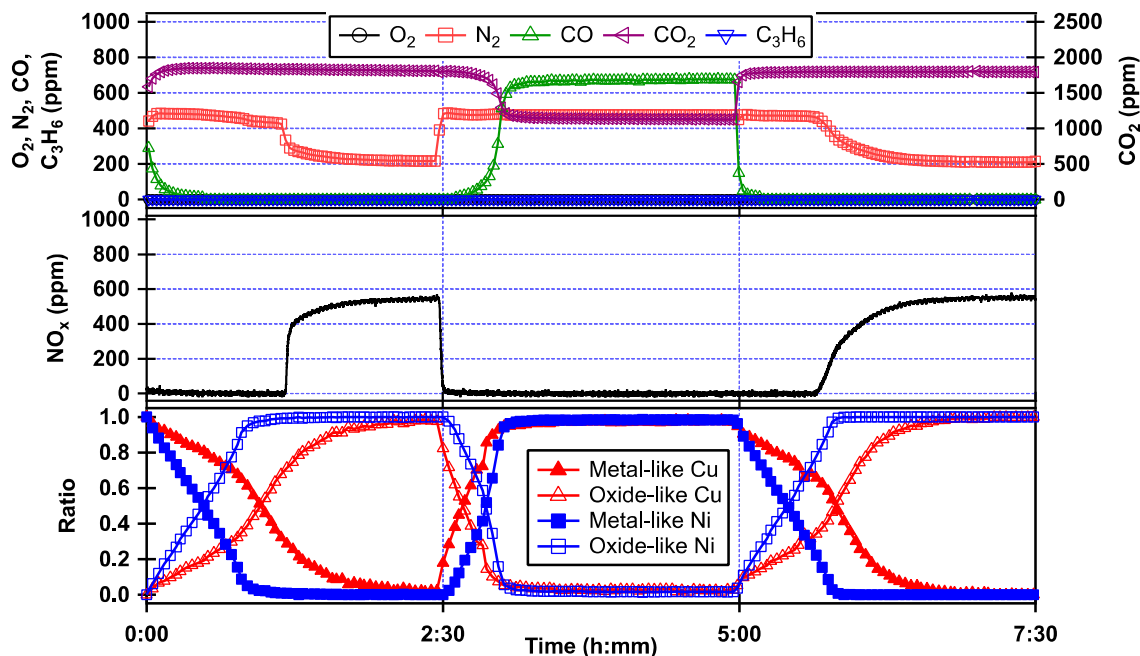


図 4 CuNi 触媒の酸素濃度変動反応における出口ガス濃度および XAS 測定結果から見積もられた Ni および Cu 種の酸化還元状態の時間変化

図 4 に，CuNi 触媒の酸素濃度変動反応における出口ガス濃度および Ni, Cu 種の酸化還元状態の時間変化を示す．反応開始直後，酸素過剰条件において 1 時間以上，90% 以上の NO 還元活性を示した後，N₂ への転化率が 40% 程度に低下した．一方，Ni および Cu はいずれも反応時間に対して直線的に酸化が進行した．反応開始 45 分後に Ni がほぼ NiO に酸化されると，Cu 種の酸化は指数関数的に進行した．なお，Cu は Cu₂O まで酸化されたことがわかっている．反応開始 2 時間半後に酸素不足条件に切り替えると，N₂ への転化率はほぼ 100% に回復すると共に，NiO および Cu₂O の還元が進行した．XAS 測定時の X 線の進行方向は加熱セルのガスの流れ方向と同じであり，酸化還元状態はガス流れ方向の平均を反映している．この流れ方向の酸化還元状態の違いを考慮したモデルで Ni および Cu の還元プロファイルを解析した結果，触媒層の上流側で Cu が還元されるのに連続する形で Ni の還元が進行することがわかった．Ni および Cu 種の還元が完結すると，化学量論的な反応が進行し，不足した O₂ の量に相当する未燃焼の CO が出口ガス中に観測されるようになった．更に，反応開始 5 時間後に，再度酸素過剰条件に切り替えると，反応開始直後と同様のプロファイルで NO 転化率 100% を維持しながら，Ni および Cu 種の酸化が進行した．すなわち，CuNi 二元系触媒において，Cu が Ni の還元を促進することで酸素濃度変動時に高い耐久性を示すことが明らかになった．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Hiroyuki Asakura, Tetsuo Onuki, Saburo Hosokawa, Nozomi Takagi, Shigeyoshi Sakaki, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 Self-regeneration of a NiCu alloy catalyst during a three-way catalytic reaction | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 18816 ~ 18822 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CP01884K | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Kentaro Teramura, Nozomi Takagi, Shigeyoshi Sakaki, Tsunehiro Tanaka |
| 2. 発表標題 Redox behavior of Ni-Cu bimetallic alloy catalysts for automobile exhaust purification |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 朝倉博行, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕 |
| 2. 発表標題 自動車排ガス浄化触媒を志向したNi-Cu合金触媒の酸化還元挙動 |
| 3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 切原麻帆・小貫哲雄・朝倉博行・細川 三郎・寺村謙太郎・田中庸裕 |
| 2. 発表標題 CuZn/Al ₂ O ₃ の三元触媒活性評価 |
| 3. 学会等名 第123回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤田京子・別府孝介・細川三郎・朝倉博行・寺村謙太郎・田中庸裕 |
| 2. 発表標題 Rh-Fe/Al ₂ O ₃ 触媒中における Feの酸化還元挙動と三元触媒活性の検討 |
| 3. 学会等名 第123回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 切原麻帆, 小貫哲雄, 朝倉博行, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕 |
| 2. 発表標題 二元系金属触媒の三元触媒活性 |
| 3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 切原麻帆, 小貫哲雄, 朝倉博行, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕 |
| 2. 発表標題 二元系金属触媒による三元触媒活性の評価 |
| 3. 学会等名 第122回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 切原麻帆, 小貫哲雄, 朝倉博行, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕 |
| 2. 発表標題 二元系卑金属触媒における三元触媒活性の評価 |
| 3. 学会等名 第12回触媒道場 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|