

放射光光電子分光を用いた触媒反応メカニズムの解明 —カーボンニュートラルと省資源の両立を目指して—

マツダ株式会社 技術研究所 國府田 由紀
慶應義塾大学 理工学部 化学科 近藤 寛、豊島 遼
兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 鈴木 哲

Abstract

地球温暖化抑制の観点から、内燃機関を有する自動車において排ガス浄化用触媒は不可欠な存在であるが、レアメタルの環境リスクを低減する省資源利用との両立を目指すために、活性種として使用する貴金属を最少量で最大限の機能を発現させる必要がある。それを早期実現するには、材料モデルベースリサーチが有効であり、実働に近い条件下での挙動をとらえメカニズム解明することがキーとなる。我々は、準大気圧放射光光電子分光を用い、始動直後の低温過渡域および減速域から再加速域への過渡反応域における触媒反応下での貴金属表面の電子状態変化および反応ガスの挙動の見える化と計算科学的アプローチでNO 浄化特性向上指針を示した。

1. はじめに

マツダでは、クルマの価値向上につながる革新的な材料を効率的に開発する「材料モデルベースリサーチ」(MBR) の考え方に基づいた研究開発を進めている。MBR は、材料の微視構造内部で生じている現象と材料全体の性能や機能をメカニズムに基づいたモデルで結び付け、必要機能からのバックキャストイングによって微視構造を制御し材料開発を効率的に行うことである¹⁾。モデルの精度は現象をとらえる「分析・解析」の正確性に大きく依存するため、より実働に近い条件下での分析が重要となる。

地球温暖化抑制のため、マツダでは、電動化や省エネ/再エネ/カーボンニュートラル燃料の採用などマルチソリューションで取り組みを進めている。内燃機関を有する自動車において、世界的に年々厳しくなる自動車排出ガス規制に適合するために、排ガス浄化用触媒の高性能化や制御により、特に始動直後や加速・減速を伴う過渡的な運転領域でのエミッション低減が重要となる。一方で、触媒高機能化に必須なレアメタル成分について環境リスクを低減する省資源利用との両立を目指すために、活性種として使用する貴金属を最少量で最大限に機能発現させる必要がある。それを早期実現するには、MBR が有効であり、実働に近い条件下において原子分子レベルで挙動をとらえメカニズム解明することがキーとなる。

活性種の 1 つとして用いられるロジウム (Rh) は NO 浄化特性に優れていることが知られている。本報告では、準大気圧放射光軟 X 線光電子分光分析 (NAP-XPS) を用い Rh およびパラジウム (Pd) による始動直後の低温過渡域における貴金属表面の電子状態変化と反応ガス挙動の比較、また、準大気圧放射光硬 X 線光電子分光分析 (NAP-HAXPES) を用い種々サポート剤上での Rh の減速域から再加速域への過渡反応域における貴金属の電子状態変化を見える化し、原子モデル計算と組み合わせ、NO 浄化メカニズム解明を行う。

2. 実験方法

2.1. 評価サンプル

評価には、Rh または Pd ナノ粒子 (Rh NP または Pd NP) を用いた。NP は真空蒸発法、He 70 Torr の条件で作製し²⁾、Si ウェハー(110)または CeO₂ を 10 nm コーティングした Si ウェハーに蒸着したものをを用いた (以下、それぞれ、Rh NP/Si、Pd NP/Si、Rh NP/CeO₂/Si と表記)。また、粒子評価のため、同時に透過電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドにも蒸着した。

2.2. 放射光光電子分光による評価

NAP-XPS 実験は、Photon Factory BL-13B で行なった。前処理として、サンプルを大気圧下 500°C 10 分

間、 H_2 10% (N_2 バランス) 還元処理を施したのち、測定装置内で O_2 (200 mTorr) で $400^\circ C$ 10 分間酸化処理を施し蒸着した貴金属 NP の表面酸化を行い、始動時の貴金属表面を模擬した。評価は $CO:NO:O_2 = 125\text{ mTorr}:25\text{ mTorr}:50\text{ mTorr}$ で示す理論空燃比で排出される排ガス濃度 ($\lambda = 1$ 条件) を模擬した混合ガス下、室温から $400^\circ C$ まで、昇温速度 $5^\circ C/min$ で、Rh3d または Pd3d、C1s、N1s スペクトルを、X 線エネルギー 500 eV で測定した。 $\lambda = 1$ 条件のガス組成として、酸化成分と還元成分のモル比を 1 に設定した。

NAP-HAXPES 実験は、SPring-8 BL24XU で行なった。前処理として、サンプルを大気圧下 $400^\circ C$ 10 分間、 O_2 20% (N_2 バランス) 酸化処理を施し蒸着した Rh NP のバルク酸化を行い、減速時の貴金属状態を模擬した。評価は、 CO 10% (N_2 バランス) 3.75 Torr で室温から $200^\circ C$ まで $10^\circ C$ ステップで昇温し各温度で Rh3d スペクトルを、X 線エネルギー 8 keV で測定し、酸化 Rh からの還元性を評価した。

2.3. モデル計算

反応エネルギーに着目して DFT 計算を行った。先行研究で、少数の貴金属原子であっても、NO 還元性のサポート剤依存性を再現するのに十分な効果が得られていることが報告されていることから、Rh および Pd 原子 4 つからなる貴金属クラスターおよびサポート剤 $CeO_2(111)$ 面ユニットセルを表面 (2×2)、3 層構造として使用し、計算は VASP で行なった^[5]。交換相関汎関数は GGA-RPBE を用い、k-points は $1 \times 1 \times 1$ 、Energy cutoff は 400 eV 、スピン非拘束条件で計算した。サポート剤酸素の電子密度は、サポート剤モデル表面第 1 層の電荷を Bader 解析により評価した^[4]。

3. Rh 粒子径評価結果

TEM にて Rh NP の粒子径評価を行なった。TEM は JEOL 製 JEM-3000F を用いた。その結果、Rh は数 nm サイズの球状であり、粒子径は $1.7\text{--}4.8\text{ nm}$ 、平均粒径は $2.7 \pm 0.6\text{ nm}$ であった (図 1)。Pd も同様に数 nm サイズの球状であり、粒子径は $1.6\text{--}4.1\text{ nm}$ 、平均粒径は $2.6 \pm 0.7\text{ nm}$ であった。

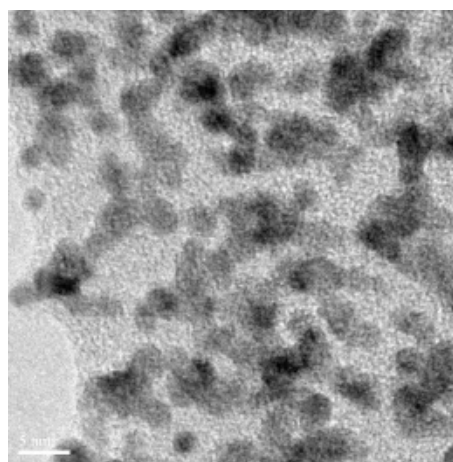


図 1 TEM グリッドに蒸着された Rh NP の TEM 像。

4. 低温過渡域反応下での NO 反応メカニズム

$\lambda = 1$ 条件の混合ガス雰囲気下において、Rh NP および Pd NP の表面電子状態変化と反応挙動を評価した。X 線エネルギー 500 eV の場合、Rh の非弾性平均自由行程より約 0.86 nm の深さの情報^[5]が得られる。図 2 に Rh3d_{5/2}、N1s、C1s XPS の温度依存性を示す。Rh3d_{5/2} スペクトルは、室温で 308.2 eV に観測される Rh_2O_3 のピークが $200^\circ C$ 辺りから Rh メタルへ還元され始め、 $250^\circ C$ までに急激に Rh メタルへ変化し、 $350^\circ C$ 以上ではほとんど Rh メタル状態を維持していることがわかった。N1s XPS では、室温において 403 eV に NO_2 と見られるピークが観測され、昇温続けると $200^\circ C$ 付近で消失した。これは吸着した NO が酸化物の O と相互作用してできた NO_2 と考えられる。 NO_2 脱離後 $230^\circ C$ 以上において、 397.5 eV に原子状 N のピークおよび 400 eV に NO のピークが現れた。 $200^\circ C$ 以上では Rh 表面は酸化物からメタルへ還元が始まり、Rh メタル上で NO が解離することにより、原子状 N が生じると考えられる。この原子状 N は $350^\circ C$ 付近より N_2 として会合脱離するものと考えられる^[6]。C1s XPS スペクトルでは、 $240^\circ C$ 付近で一時的に 287 eV に top-CO と思われるピークが観測されたが、温度がさらに上がると消失した。

図 3 に Pd3d_{5/2}、N1s、C1s XPS の温度依存性を示す。Pd3d_{5/2} スペクトルは、室温では 335.9 eV と 335.2 eV に 2 成分観測される。前者は主として表面酸化物に、後者は Pd メタルに帰属される。室温で、Pd 酸化物と Pd メタルが同等のピーク強度で存在しているが、温度の上昇と共に徐々に酸化物が減少し、メタルが増

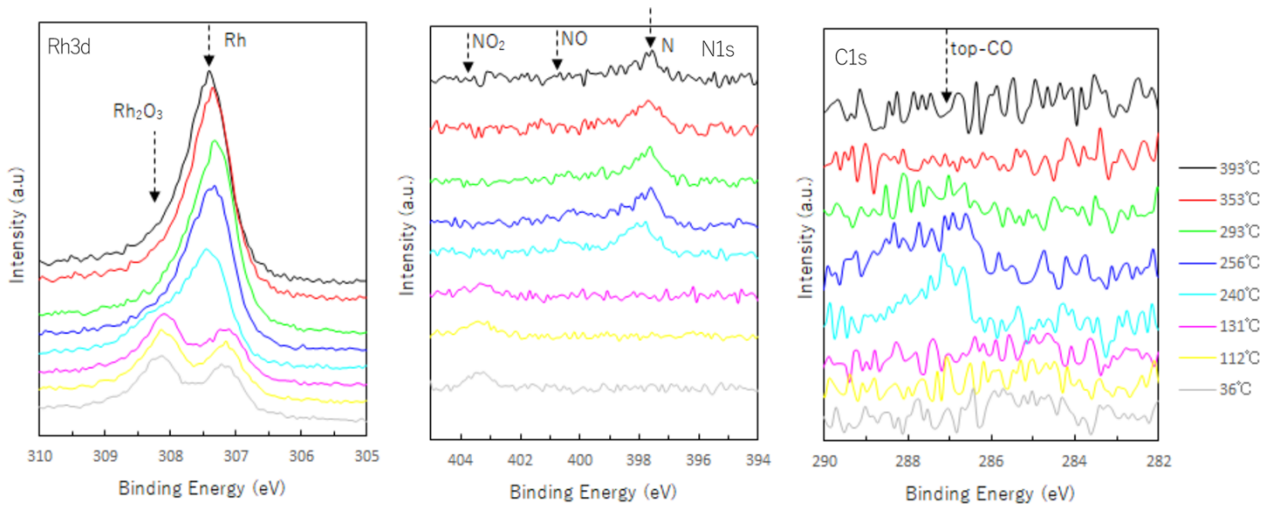


図2 低温過渡域反応下でのXPSスペクトルの温度依存性 (Rh NP/Si)。

加していく。Rh NP のように特定の温度で急激に還元が起こるのではなく、室温より徐々に成分が変化し還元速度が非常に遅いことがわかる。N1s XPS では目立った吸着種が見られなかった。これはPd 表面はNO との相互作用が弱く、メタル成分が増加してもNO の解離吸着が起こりにくいものと推察する。一方、C1s XPS では室温より原子状炭素の吸着が見られ、反応中もほとんど変化が見られなかった。これはPd とC の相互作用が強く $\lambda = 1$ 条件のガスではCO₂に変換して脱離させることが難しいものと思われる。

以上のように、導入されたNO はRh とPd で挙動が異なり、NO 浄化特性の高いRh においてのみ原子状N をとらえることができた。さらにその違いの原因を明らかにする目的で原子モデル計算を実施した。原子状N の生成に対して、反応エネルギーに着目し

DFT 計算で評価した。NO 解離エネルギー ΔE は以下の式で求めた。

$$\Delta E (\text{NO dissociation}) = E (\text{M-N}) + E (\text{M-O}) - E (\text{M}) - E (\text{M-NO}) \quad (\text{式1})$$

ここで、 $E (\text{M-A})$ はDFT のトータルエネルギー、また、M は貴金属種、A は貴金属への吸着種を表す。結果、Rh4 とPd4 の $\Delta E (\text{NO dissociation})$ は、それぞれ0.09 eV および0.65 eV となり、Rh の方がPd よりもNO 解離により安定化するエネルギーが大きく、上記の実験結果と一致する傾向を示した。

NO 浄化の律速反応はNO 解離反応であり、その反応を「見える化」することで精度の高いメカニズム解明やモデルによる検証が可能となることを示すことができたと考える。

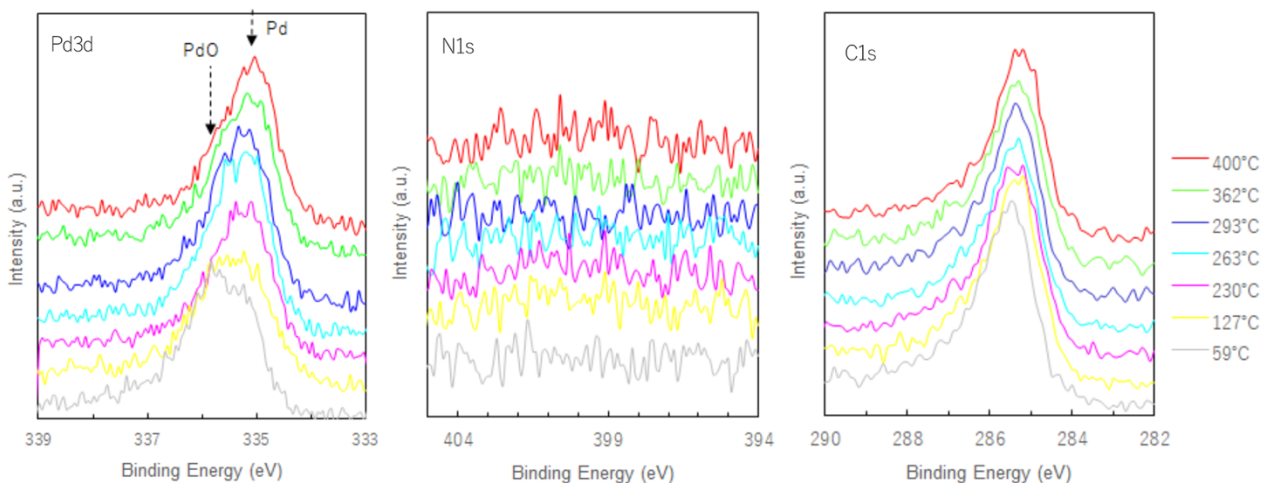


図3 低温過渡域反応下でのXPSスペクトルの温度依存性 (Pd NP/Si)。

5. 高温過渡域反応下での NO 反応メカニズム

減速域では酸化雰囲気のため Rh 表面は酸化状態であり反応ガス NO が吸着せず浄化できない。よって再加速域の還元ガスでいかに速く Rh 表面をメタル復帰させ反応ガスの吸着・浄化を再開させるかが重要となる。Rh NP/Si および Rh NP/CeO₂/Si を用い、酸化処理後還元ガス雰囲気下各温度で HAXPES 分析を行った。X 線エネルギー 8 keV の場合、Rh の非弾性平均自由行程より約 7.2 nm の深さの情報が得られる^[5]。図 4 に一例として、Rh NP/Si を評価した際の Rh3d スペクトルを示す。室温では酸化 Rh の結合エネルギーを持つスペクトルが、ある温度に達すると徐々に Rh メタル状態へ変化し還元されることが確認できた。Rh メタルおよび酸化 Rh の Rh3d_{5/2} 結合エネルギーを 307.2 eV および 308.3 eV としてデコンボリューションを行い Rh 酸化状態の定量を行なった。図 5 に反応

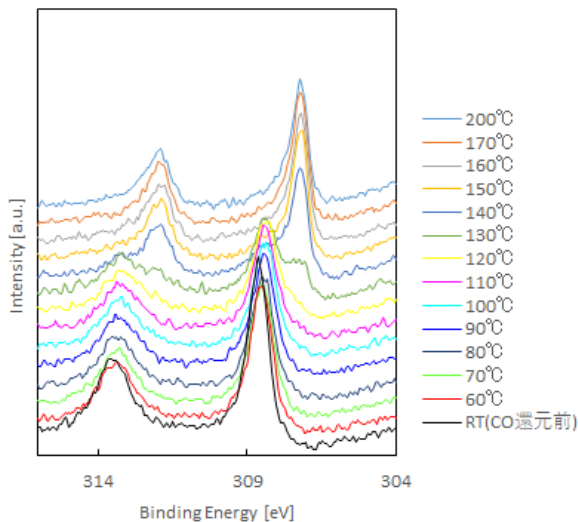


図 4 高温過渡還元雰囲気下における Rh3d スペクトル変化。

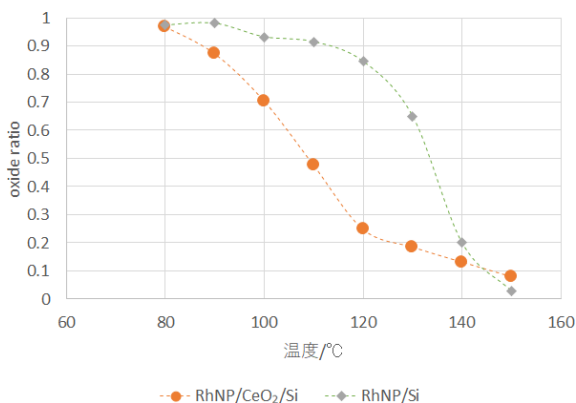


図 5 高温過渡還元雰囲気下における Rh₂O₃ 割合の推移。

表 DFT によるサポート剤表面酸素電荷計算結果

サポート剤	表面酸素電荷/e
CeO ₂	-1.2
Li ₃ PO ₄	-1.6 ~ -2.1

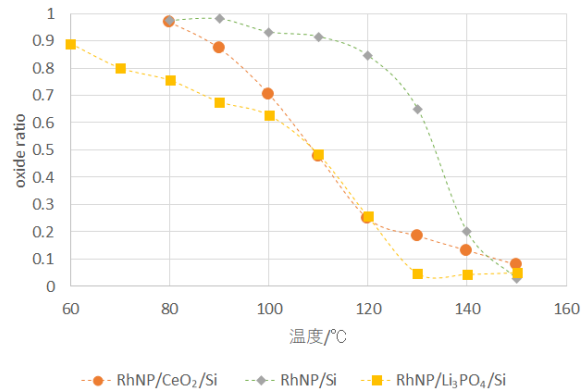


図 6 高温過渡還元雰囲気下における Rh₂O₃ 割合の推移。

温度に対する酸化 Rh の割合の推移を示す。Rh NP/CeO₂/Si の方が Rh メタル化開始が Rh NP/Si より低温化しており、サポート剤の効果であり反応の制御因子の 1 つであることが示された。この要因は Rh とサポート剤間の電荷の相互作用によるもので、サポート剤酸素の電子密度が増加するほど Rh の還元性が向上すると推察した^[7]。さらに、最適材料を見出す目的でサポート剤の電子モデル計算による机上検討を行なった。サポート剤酸素の電子密度に着目し、DFT 計算を実施した。

CeO₂ よりもサポート剤表面酸素の電子密度が高い Li₃PO₄ に (表) Rh NP を蒸着し同様に NAP-HAXPES にて過渡還元性を評価し検討した結果、特に低温において更なる還元性向上が得られた (図 6)。

再加速域での Rh 還元挙動を「見える化」することでメカニズム解明およびモデルによって更なる性能向上が可能となることを示すことができたと考える。

6. まとめ

貴金属種による NO 浄化の律速反応挙動の違いおよびサポート剤による還元性の違いを、実験に近い条件下で分析することにより明確にでき、さらに計算科学的なアプローチでその違いの原因が推定可能になった。今後は、それらの制御因子 (材料因子、反応因

子)を明らかにし、モデルの精度向上を目指すとともに、新規革新材料の開発へ貢献していく。

謝辞

本報告で用いたサンプル作製に関して、八木伸也先生にご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

SPring-8 での実験には、BL24XU を利用させていただきました(課題番号 2020A3389、2020A3231、2021A3231、2021B3231、2022A3231、2022B3231)。

豊島 遼 TOYOSHIMA Ryo

慶應義塾大学 理工学部 化学科
〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1
TEL : 045-566-1592
e-mail : toyoshima@chem.keio.ac.jp

鈴木 哲 SUZUKI Satoru

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-1-2
TEL : 0791-58-1441
e-mail : ssuzuki@lasti.u-hyogo.ac.jp

参考文献

- [1] 坂手宣夫 : 自動車技術春季大会フォーラムテキスト (2019) 31-38.
- [2] S. Yagi, H. Sumida, K. Miura, T. Nomoto, K. Soda, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi : *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4** (2006) 258-262.
- [3] H. Koga, A. Hayashi, Y. Ato, K. Tada, S. Hosokawa, T. Tanaka and M. Okumura : *Catalysis Today* **332** (2019) 236-244.
- [4] W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman : *J. Phys. Condens. Matter* **21** (2009) 084204.
- [5] QUASES-IMPF-TPP2M Ver. 3.0 を用いて計算した。
- [6] R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun and H. Kondoh : *Surface Science* **615** (2013) 33-40.
- [7] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto : *J. Cataly.* **242** (2006) 103-109.

國府田 由紀 KODA Yuki

マツダ(株) 技術研究所
〒730-8670 広島県安芸郡府中町新地 3-1
TEL : 082-282-1111
e-mail : kooda.y@mazda.co.jp

近藤 寛 KONDOH Hiroshi

慶應義塾大学 理工学部 化学科
〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1
TEL : 045-566-1701
e-mail : kondoh@chem.keio.ac.jp