

DXAFS 法を利用した自動車触媒用酸素貯蔵材料の動的挙動観察

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点 細川 三郎
 龍谷大学 先端理工学部 別府 孝介
 公益財団法人高輝度光科学研究センター
 放射光利用研究基盤センター 分光・イメージング推進室
 加藤 和男
 京都大学 大学院工学研究科 田中 庸裕

Abstract

自動車触媒の必要構成要素である酸素貯蔵材料の開発を行っており、最近、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0}$ が優れた酸素貯蔵能を示すことを見出した。酸素貯蔵速度の評価は、系内に水素もしくは酸素ガスを瞬時に導入した際の酸素放出・貯蔵挙動を in-situ DXAFS 法により測定することで行った。その結果、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0}$ に Pd を担持することで、反応律速であった表面での水素乖離が促進し、劇的に酸素放出速度が向上することを精度よく分析することに成功した。また、異種元素置換型 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0}$ において、Fe サイトを一部 Mn に置き換えた材料が、高い酸素放出速度を示すことを見出した。Mn 置換材料の結果から、酸素放出には水素乖離などの表面反応だけでなく、酸素放出前後の微小な構造変化も大きな影響を与えることを明らかにした。

1. はじめに

ガソリンエンジンを搭載した自動車の排ガス中には、有害物質である NO_x や CO、未燃焼の炭化水素が含まれている。これら有害物質は自動車触媒によって CO_2 や N_2 、 H_2O に分解され大気中に放出されている。現行の自動車触媒は、主に Pd および Rh を含んだ貴金属触媒と CeO_2 系酸素貯蔵材料で構成されており^[1,2]、厳しい排ガス規制を満たし、高い浄化性能を有するために多量の貴金属が使用されている。そのため、元素戦略の観点から貴金属使用量の低減化および貴金属代替が期待されるとともに、抜本的な機能向上も求められている。

貴金属触媒の欠点は、酸素濃度が変動した場合に浄化効率は大きく低下するところにある。ところが、実際の排ガス中の酸素濃度は、走行モードに応じて常に変動しているため、周囲の雰囲気に応じて酸素を可逆的に吸蔵・放出することのできる酸素貯蔵材料が自動車触媒には必要不可欠な要素となっている。

現在実用化されている酸素貯蔵材料は CeO_2 - ZrO_2 固溶体であり、酸素吸蔵および放出過程における構造変化では、Ce および Zr サイトの配列を維持した状態で酸化物イオンのみが挿入・脱離している^[3-5]。このよ

うに結晶学的な関係がみられる構造相転移はトポクティック転移とも呼ばれている。すなわち、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体の酸化物イオンの振る舞いは、リチウムイオン電池の正極材料であるコバルト酸化物へのリチウムイオンの挿入脱離機構に類似している。

最近、我々はトポクティックな酸化物イオンの挿入・脱離機構に着目し、新規酸素貯蔵材料の設計を行っている。その中でも、層状ペロブスカイト構造を持つ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0}$ は CeO_2 - ZrO_2 固溶体と同程度の優れた酸素貯蔵特性を示すことを明らかにした^[6]。また、本材料は自動車排ガス浄化反応に対する触媒担体としても有効に作用することを見出している^[7]。

本稿では、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0}$ の酸素貯蔵能に対する Pd 担持効果および異種元素置換効果をその場波長分散型 X線吸収分光法 (in-situ DXAFS) で評価した事例を紹介する。

2. in-situ DXAFS 測定の概要

実験室における $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.0}$ の酸素貯蔵能測定は、熱重量分析 (TG) 装置を用いて行っている。例えば、酸素貯蔵量は、反応温度を所定温度に固定し、水素ガスおよび酸素ガスを交互に切り替えた際の重量変化量

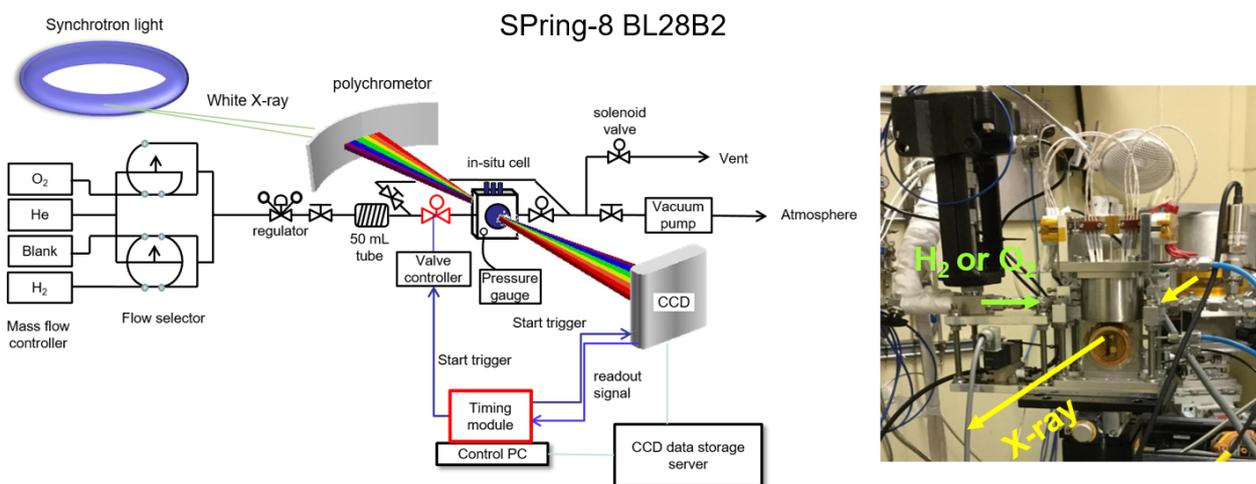


図1 in-situ DXAFS 実験装置の概略図。

から見積もっている。TG 装置においても、基質ガス (H₂もしくは O₂) を導入した直後の重量変化速度から、酸素貯蔵速度および放出速度を見積もることはできる。ところが、系内のガス置換速度を無視することはできず、測定における時間分解能も高くないという問題点がある。そこで、ミリ秒オーダーの時間分解能を持つ波長分散型 X 線吸収分光法 (DXAFS) を利用することで、酸素吸蔵および放出速度を精度よく分析することを試みた。

本装置の概略図を図1に示す。DXAFS法に使用するバッチセルは、ガス流通および真空中に引くことができるように設置し、実際の測定は予め真空中に引いたセル内に1気圧の水素ガスもしくは酸素ガスを導入することで行った。そのため、ガスの拡散はほぼ無視することができる。

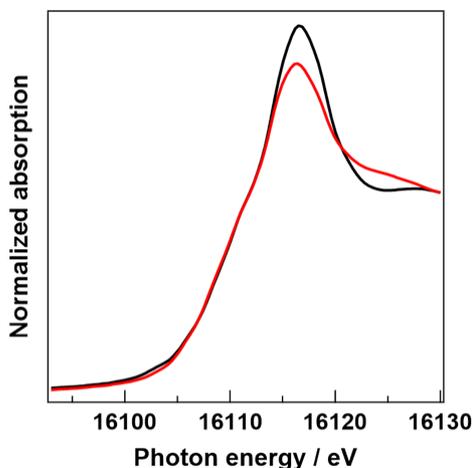


図2 Sr₃Fe₂O_{7-δ}のSr K-edge XANES スペクトル。(黒線) 酸素放出前の試料、(赤線) 酸素放出後の試料。

Sr₃Fe₂O_{7-δ}の酸素放出・貯蔵過程では、式(1)および(2)で示すようにFe種のレドックスが作用している。



そのため、通常はFe K-edge X線吸収端近傍構造 (XANES) の edge 位置を測定することを想定するが、あいにくFe⁴⁺とFe³⁺のedge位置の変化量は少ない。一方、Sr₃Fe₂O_{7-δ}のSr K-edge XANES スペクトルのポストエッジの高さは、酸素放出前後で大きく変化する(図2)。この実験事実を基に、Sr K-edgeをDXAFS測定の対象とした。なお、本測定では、試料設置部を550–600°Cに加熱し、スペクトルを約70ms毎に測定した。

3. Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ}の酸素貯蔵能^⑧

図3(A)に、作動温度500°CにおけるSr₃Fe₂O_{7-δ}のTG測定結果を示す。Pdの担持の有無による酸素貯蔵量および酸素放出速度の変化は、本測定において有意な差は見られなかった。そこで、in-situ DXAFS測定によりSr₃Fe₂O_{7-δ}の酸素放出速度を評価した(図3(B))。図3(B)における縦軸は水素導入時に連続して変化したスペクトルを酸素放出前後のスペクトルで線形結合近似することで見積もった酸素放出挙動である。そのため、酸素放出前のスペクトルを1とし、酸素放出後のものを0として規格化している。その結果、Sr₃Fe₂O_{7-δ}は水素導入後、緩やかに格子酸素が放出されて行き、約80秒後に式(1)の反応が完了した。ところが、Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ}では、酸素放出速度が劇的に向上

し、およそ 300 ms 後には Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} から Pd/Sr₃Fe₂O₆ への格子酸素の放出が完了していた。また、Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} では水素導入直後にフラクションが負の値となっている。これは層状ペロブスカイト構造に起因する中間相の形成を捉えているものと現在考えている。なお、酸素貯蔵速度についても同様の手法で検討したが、Pd の担持効果は顕著に現れなかった。

水素雰囲気下での昇温反応を行ったところ、Pd の担持により、格子酸素放出温度が 500°C から 130°C へ大きく低温化していることも認められた。一方、不活性ガス (He) 雰囲気下での格子酸素放出温度は、Pd 担持により低温化していなかった。これらの結果から、Sr₃Fe₂O_{7-δ} 上での H₂ の乖離が酸素放出の律速段階であり、それを Pd が促進しているため、酸素放出速度の向上および酸素放出温度の低温化が実現したものと結論した。

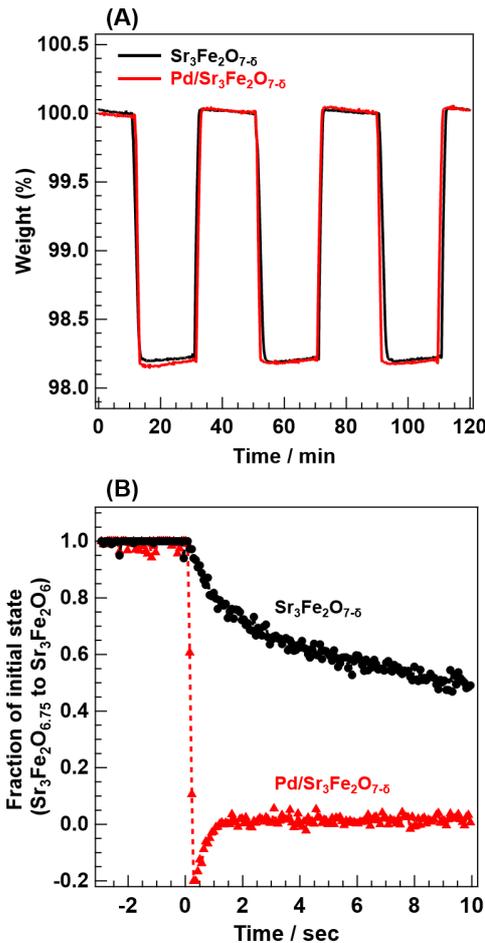


図3 (A) TG 測定における Sr₃Fe₂O_{7-δ} および Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素吸蔵・放出挙動。(B) in-situ DXAFS 測定における Sr₃Fe₂O_{7-δ} および Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素放出挙動。

4. 異種元素置換型 Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素貯蔵能⁹⁾

Fe サイトに異種元素遷移金属を置換させた Sr₃(Fe_{0.8}M_{0.2})₂O_{7-δ} (M = Ni, Mn) の酸素貯蔵量を TG 装置にて評価した (図4(A))。その結果、Mn を固溶させた試料の酸素貯蔵量は、Sr₃Fe₂O_{7-δ} (1.9 wt%) と同程度であった。ところが、Ni を固溶させた試料 (2.2 wt%) は酸素貯蔵量の向上が認められた。次に、酸素放出・貯蔵速度を in-situ DXAFS 法により評価した。図4(B)に記載している縦軸は、TG 装置にて求めた酸素貯蔵量により規格化している。Sr₃Fe₂O_{7-δ} の酸素放出速度は、特に Mn を置換した試料において大幅に向上した。

そこで、Sr₃(Fe_{0.8}M_{0.2})₂O_{7-δ} の酸素放出前後の遷移金属サイトの局所構造を静的な XAFS 測定により評価した。酸素放出前の Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ} において、Fe K-edge および Ni K-edge の EXAFS 振動は k = 12 付近

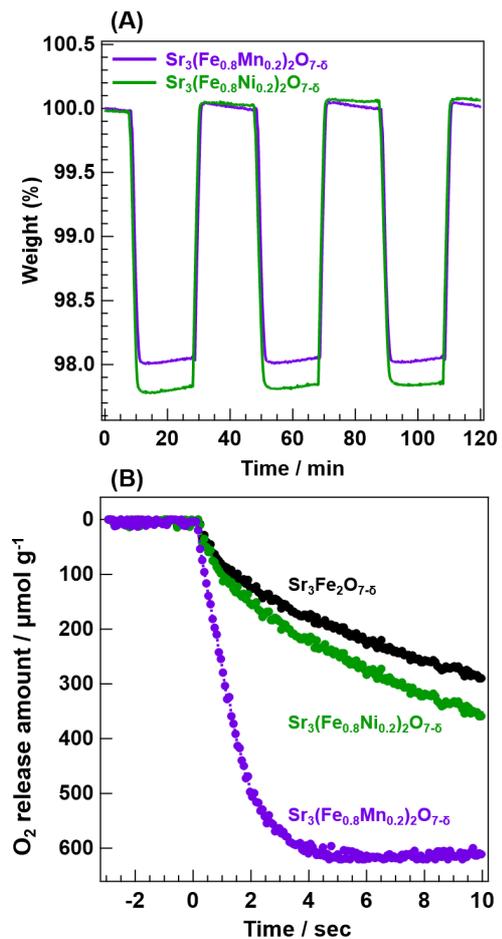


図4 (A) TG 測定における Sr₃(Fe_{0.8}M_{0.2})₂O_{7-δ} の酸素吸蔵・放出挙動。(B) in-situ DXAFS 測定における Sr₃(Fe_{0.8}M_{0.2})₂O_{7-δ} の酸素放出挙動。

まで明瞭に観測された (図5)。ところが、酸素放出後、それらの EXAFS 振動の強度は低下し、振動パターンが大きく変化した。また、Ni K-edge XANES の edge 位置は、酸素放出に伴って低エネルギー側に大きく移動しており、概ね Ni^{2+} まで還元されていた。粉末 X 線回折 (XRD) において NiO のような不純物が検出されなかったことから、 $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ 結晶内の遷移金属種周りの局所構造の秩序は酸素放出に伴って大きく乱れたことが予想できる。また、酸素貯蔵時における $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 中の Fe 種は Fe^{4+} と Fe^{3+} の混合状態であり、その中の Fe^{4+} 種のみが酸素放出に寄与している。一方、酸素放出後の $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ では Fe^{4+} の還元に加え、 Ni^{3+} 種が Ni^{2+} まで還元されたものと考えられる。なお、 Ni^{3+} 種は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の酸素放出に関与していない Fe^{3+} サイトに選択的に固溶していると

考察しており、その固溶状態と Ni 種特有のレドックス機構により $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ より優れた酸素貯蔵量を示したものと結論した。

一方、 $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ の Fe K-edge および Mn K-edge の EXAFS 振動は、酸素放出後においても $k=12$ 付近まで明瞭に観測された (図6)。特に、酸素放出後の試料の振動パターンは合成直後のものと類似していた。この結果は、酸素放出後も合成直後の局所構造を概ね維持していることを示している。さらに、XRD 測定より見積もった酸素放出前後の単位格子体積変化は、Ni に比べて Mn を固溶させたものが小さかった。また、水素流通下での昇温反応により格子酸素放出温度を評価したところ、Pd 担持のような劇的な低温化は起きていなかった。このことから、 $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ は酸素放出前後の構造変化が極めて

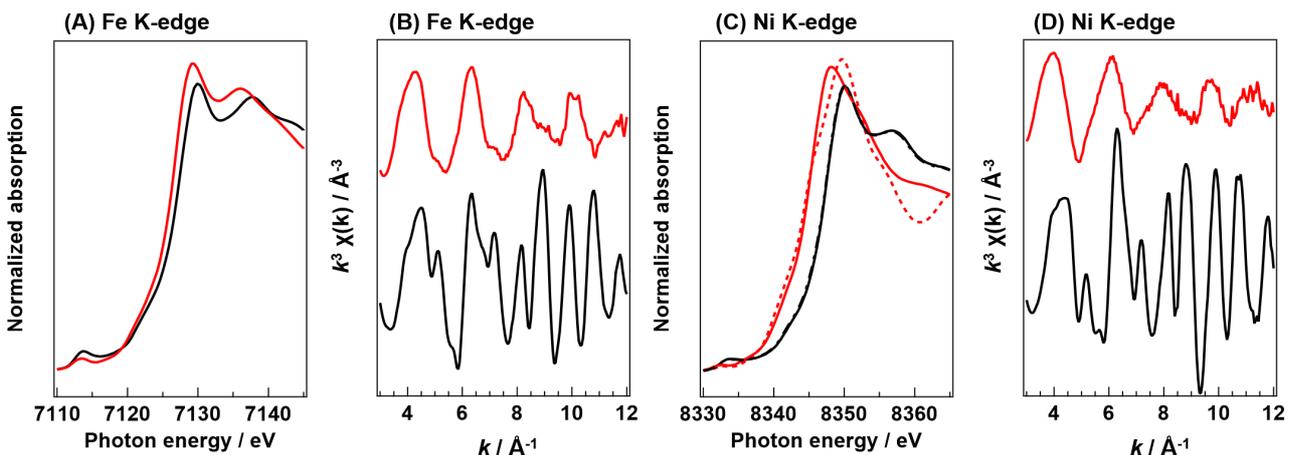


図5 $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ の Fe K-edge および Ni K-edge XAFS スペクトル。(A),(C) XANES スペクトル、(B),(D) EXAFS 振動。(黒線) 合成直後の試料、(赤線) 酸素放出後の試料、(赤点線) NiO。

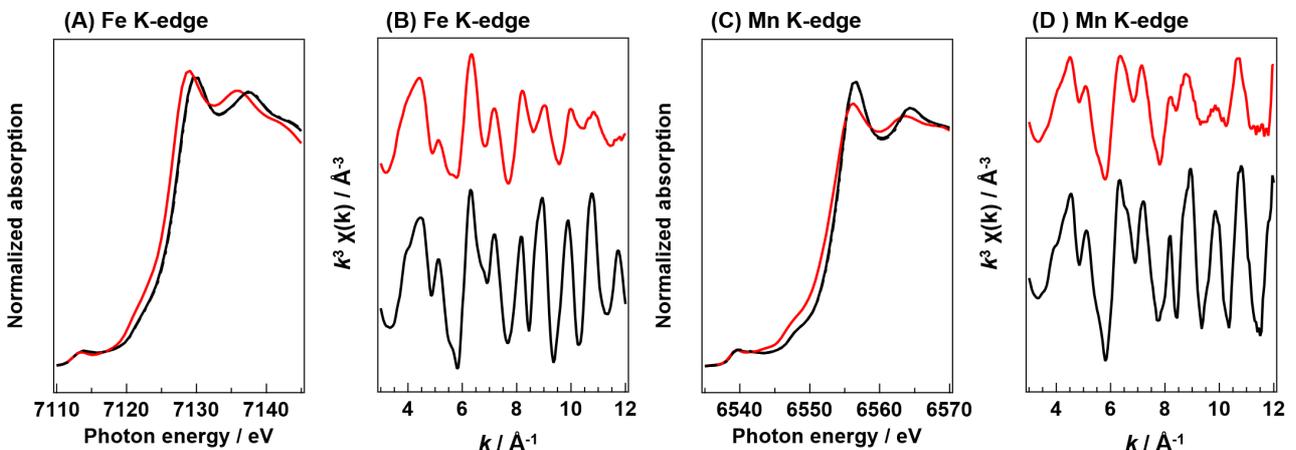


図6 $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{O}_{7-\delta}$ の Fe K-edge および Mn K-edge XAFS スペクトル。(A),(C) XANES スペクトル、(B),(D) EXAFS 振動。(黒線) 合成直後の試料、(赤線) 酸素放出後の試料。

小さいため、酸素放出速度が向上したものと考えている。なお、Mn K-edge の XANES スペクトルの酸素放出に伴うピークシフトは顕著に見られなかったことから、Mn 種は Ni 種のように Mn^{2+} まで還元されていない。そのため、Mn 置換による酸素貯蔵量の向上は僅かであったものと考えられる。

以上の結果から、 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ の遷移金属サイトのレドックス状態は添加元素により制御することが可能であり、Ni 添加試料のように遷移金属サイトの価数変動が大きな場合において高い酸素貯蔵量を示すことを見出した。また、酸素放出速度は、酸素放出前後の構造変化が影響を及ぼしており、遷移金属サイトの局所構造が大きく変化しないことが好ましいことを明らかにした。最近では、本評価法を応用することで、排ガス成分である NO と Sr-Fe 系複合酸化物の格子酸素の反応性についても検討することができるようになり、固体内の酸化物イオンの移動能が NO 酸化反応に強く影響を及ぼしていることも見出している^[10]。

5. Pd/Sr₃(Fe_{0.8}Mn_{0.2})₂O_{7-δ} の自動車排ガス浄化特性^[11]

Pd 担持および異種元素置換により酸素貯蔵能を向上させた材料の自動車排ガス浄化性能を評価した。自動車触媒反応に対する $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ の酸素貯蔵能の働きは、反応温度を 500°C に固定し、酸素濃度のみを変化させた際の NO 浄化率から評価した (図 7)。理論空燃比として想定している式(3)が成立する際の酸素濃度を基準とし、 λ という指標を以下のように定義した。

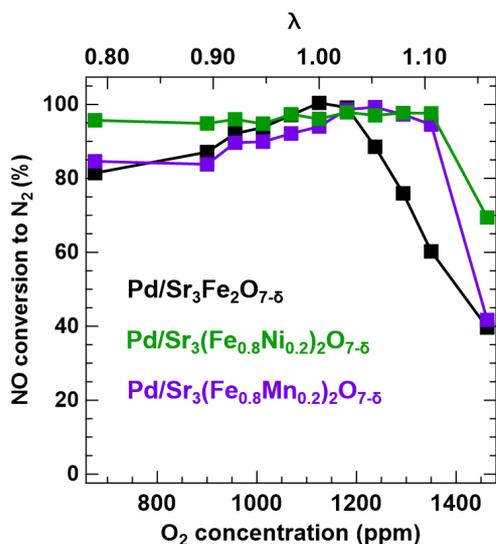
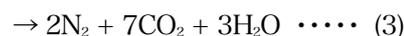
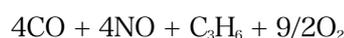


図 7 Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ}、Pd/Sr₃(Fe_{0.8}Ni_{0.2})₂O_{7-δ} および Pd/Sr₃(Fe_{0.8}Mn_{0.2})₂O_{7-δ} による NO 還元活性。



(C₃H₆; 250 ppm, CO; 1000 ppm, NO; 1000 ppm, O₂; 1125 ppm, He balance)

$$\lambda = ([CO]_a + [NO]_a + [O_2]_a \times 2) /$$

$$([CO]_s + [NO]_s + [O_2]_s \times 2) \cdots (4)$$

なお、式(4)における[X]_sは化学量論時の濃度であり、[X]_aは系中に含まれる実ガス濃度を示している。すなわち、 $\lambda > 1$ の時は酸化雰囲気であり、 $\lambda < 1$ の時は還元雰囲気である。図 7 は、還元雰囲気 ($\lambda < 1$) を経験した触媒を酸化雰囲気に移行させた際の NO 還元活性を示している。Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} 触媒は $\lambda = 1$ 付近まで高い NO 還元活性を示した。一方、Ni および Mn を固溶させた Pd/Sr₃(Fe_{0.8}Mn_{0.2})₂O_{7-δ} 触媒は、Pd/Sr₃Fe₂O_{7-δ} 触媒よりも幅広い酸素濃度域において高い活性を示すことを見出した。特に、酸化的雰囲気下にて高い活性を示したのは、酸素貯蔵能の向上が大きく関与しているものと考えられる。

6. まとめ

ミリ秒オーダーの時間分解能を持つ DXAFS 法を利用することで、材料自身が持つ真の機能を精度よく評価できた。このような基礎的なデータの蓄積は、新材料の設計指針の根幹にあると思っている。さらに、酸素貯蔵能が向上した材料を自動車排ガス浄化反応に適用することで、優れた触媒活性を示すことも明らかにした。ところが、現状、触媒反応に対して有効に作用する機能 (酸素貯蔵量や速度) を明確にできていないのも事実である。そのため、今後は実験室での触媒反応を完全に再現可能な Operando XAFS 装置^[12]を積極的に活用することで、各種金属種のレドックス機構が表面反応に与える影響を詳細に検討する予定である。

参考文献

- [1] J. Kašper, P. Fornasiero and N. Hickey: *Catal. Today* **77** (2003) 419-449.
- [2] R. J. Farrauto, M. Deeba and S. Alerasool: *Nat. Catal.* **2** (2019) 603-613.
- [3] M. Sugiura, M. Ozawa, A. Suda, T. Suzuki and T. Kanazawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78** (2005) 752-767.

- [4] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda and M. Sugiura: *Catal. Today* **74** (2002) 225-234.
- [5] T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada and Y. Iwasawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 9253-9256.
- [6] K. Beppu, S. Hosokawa, K. Teramura and T. Tanaka: *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 13540-13545.
- [7] K. Beppu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka: *Catal. Sci. Technol.* **8** (2018) 147-153.
- [8] K. Beppu, S. Hosokawa, T. Shibano, A. Demizu, K. Kato, K. Wada, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 14107-14113.
- [9] K. Beppu, S. Hosokawa, A. Demizu, Y. Oshino, K. Tamai, K. Kato, K. Wada, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka: *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 11186-11193.
- [10] K. Tamai, S. Hosokawa, K. Onishi, C. Watanabe, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka: *ACS Catal.* **10** (2020) 2528-2537.
- [11] K. Beppu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura and T. Tanaka: *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 1013-1021.
- [12] H. Asakura, S. Hosokawa, T. Ina, K. Kato, K. Nitta, K. Uera, T. Uruga, H. Miura, T. Shishido, J. Ohyama, A. Satsuma, K. Sato, A. Yamamoto, S. Hinokuma, H. Yoshida, M. Machida, S. Yamazoe, T. Tsukuda, K. Teramura and T. Tanaka: *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 176-184.

田中 庸裕 TANAKA Tsunehiro

京都大学 大学院工学研究科
〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂
TEL : 075-383-2558
e-mail : tanakat@moleng.kyoto-u.ac.jp

細川 三郎 HOSOKAWA Saburo

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点
〒615-8245 京都府京都市西京区御陵大原 1-10
京都大学桂イノベーションプラザ
TEL : 075-383-2835
e-mail : hosokawa@scl.kyoto-u.ac.jp

別府 孝介 BEPPU Kosuke

龍谷大学 先端理工学部
〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江横谷 1-5
TEL : 077-543-7466
e-mail : beppu@rins.ryukoku.ac.jp

加藤 和男 KATO Kazuo

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 分光・イメージング推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802 ext 3949
e-mail : kkato@spring8.or.jp