

整理番号	2019-J-076	報告者氏名	豊島 遼
------	------------	-------	------

研究課題名

オペランド表面分析法を活用した低温活性三元触媒の高性能化

<代表研究者> 機関名： 慶應義塾大学 職名：助教 氏名：豊島遼

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、エンジン排気ガスに含まれる一酸化炭素(CO)等の有害物質を無害化する三元触媒に着目し、より低温で高活性を示すPd-Au合金触媒を用いてその低温活性化の機能解明に取り組んだ。特にこれまでに申請者らが立ち上げてきた分析技術である、触媒反応が進行する最中を測定可能な「オペランド分光法」を実施し、更に第一原理計算を併用することで「触媒活性」と触媒表面の「酸化状態」、「Pd-Au合金組成」、「CO分子の吸着状態」の相関を明らかにして、触媒性能を最適化するための指針獲得を目指した。

Pd-Au合金単結晶触媒を用いて、X線光電子分光、赤外反射吸収分光、質量分析の各種実験を実施した。特にX線光電子分光については、放射光を用いることで、実験室光源では困難な触媒最表面の化学状態分析を行った。一連の実験・解析の結果から、以下の2点について、新しい知見を得ることが出来た。

(1) Pd単体との比較からPd-Au合金表面の酸化物形成における生成温度が高温側へシフトし、また生成量が抑制されることを明らかにした。これは、初期状態ではAuが表面を覆っており、Pd酸化物の形成を効果的に阻害するためである。酸化物形成は三元触媒反応において活性低下の一要因と考えられているため、合金化による酸化物生成抑制が触媒能向上のカギになることを示した。

(2) 酸化的条件、還元的条件を繰り返す触媒サイクル試験中のオペランド測定において、サイクル数が増えるに従って触媒表面が次第に酸素種で覆われていくことを明らかにした。一般にサイクル数が増えることで触媒活性が低下することが知られているが、この原因が表面の酸化によるものであると明らかにした。一方で活性低下後の表面のPd/Au組成には大きな変化がなかった。

(1)については、既に学会発表、論文誌上発表を行っている。加えて(2)についても発表に向けて準備を進めている。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

■ ポスター発表（1件）

タイトル：In situ oxidation of Pd and Pd-Au alloy surfaces

著者：Ryo Toyoshima, and Hiroshi Kondoh

学会：7th Annual Ambient Pressure X-ray Photoemission Spectroscopy Workshop 2020

日付：2020年12月15-17日(オンライン開催)

ウェブ：<https://www.indico.kr/event/19/>

■ 紙上発表（1件）

タイトル：Orientation-Dependent Hindrance to the Oxidation of Pd–Au Alloy Surfaces

著者：Ryo Toyoshima, Kenta Amemiya, Kazuhiko Mase, and Hiroshi Kondoh

雑誌：J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 21, 9249–9254.

日付：2020年10月19日(オンライン公開)

ウェブ：<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.0c02645>

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 【目的】

三元触媒は、エンジン排気ガスに含まれる一酸化炭素(CO)等の有害物質を無害化する機能を持ち、全てのエンジン自動車に搭載される(主反応: CO 酸化反応、 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ )。触媒はパラジウム(Pd)等の金属粒子が担体に保持された構造で、金属粒子が反応起点となる。

近年では、高機能化を目指した合金触媒の利用が活発である。Pd と金(Au)から成る Pd-Au 合金触媒は、Pd 単体よりも低温環境で高い触媒活性を示し、かつ価格面でも有利なため、排熱の少ない新型エンジンで採用される。合金触媒は、表面の合金組成や化学状態が触媒機能の要である。本研究では、“オペランド表面分析”を活用した動作中触媒の直接観測から三元触媒の高性能化に向けた指針獲得を目指した。オペランド分析の手法を駆使して、触媒反応が進む合金表面を直接観測することで、特に以下の 2 点に注目して研究を遂行した。

- (1)なぜ合金化で低温活性が生じるのか
- (2)触媒反応を律速する因子は何か

触媒性能を左右する合金特有の因子として、表面の元素組成比(Pd/Au 組成比)がある。これまでの研究から、活性化前の Pd-Au 合金触媒は、Au が表面を覆った構造であることが分かっている。これを CO と O<sub>2</sub> が共存する触媒反応条件下に置くことで、一部の Pd が表面へ析出し、Pd 上で反応が進行すると推定されている。一方で過度に Pd が析出すると合金としての性質を失うため、触媒性能を最大化するためには、表面の Pd/Au 組成のバランスが重要となる。このように元素組成比は重要なポイントであるが、従来は反応中の表面を直接観測する方法が無かった。そのため、元素組成比の影響を適切に評価して、触媒開発にフィードバックすることが不可能であった。オペランド表面分析により、Pd を表面に引き出す過程を原子レベルで明らかにすることで、上記の疑問(1)、(2)の答えを示せると考えた。

本研究では、複数の表面・界面分析手法を駆使して、反応中の触媒表面の真の姿を明らかにすることを目指した。触媒反応は触媒表面で進行するため、表面 1~2 原子層の触媒原子、及び表面の吸着分子を精密分析する必要がある。一方で、従来は分析技術の制約上、超高真空・低温の環境が必須で、実条件(1 気圧・室温以上)との乖離が課題であった。申請者らは、この課題解決のため、実条件を模擬した環境下で反応中の触媒表面を分析可能なオペランド表面分析の技術開発を行っている。本研究では、これまでに開発した放射光 X 線光電子分光(以下、AP-XPS)、赤外反射吸収分光(以下、PM-IRAS)、質量分析(以下、MS)の各種実験法を組み合わせることで触媒反応を分析し、更に第一原理計算を併用することで、「触媒活性」と触媒表面の「酸化状態」、「Pd/Au 合金組成」、「CO 分子の吸着状態」の相関を明らかにして、触媒性能を最適化するための指針獲得を目指した。

### 【経過】

本研究は 2019 年 10 月~2020 年 9 月末にかけて行った。研究はほぼ計画通りに実行され、目標としていた Pd/Au 合金表面が触媒活性を示すメカニズムを原子レベルで追求することが出来た。

[19 年 10 月~12 月] 比較試料となる単体の Pd 単結晶を用いて、表面状態のキャラクタリゼーション、触媒反応の条件出しを実施した。並行して Pd-Au 合金試料について、メーカー(オランダ SPL 社)と仕様を相談し、発注を行った。

[19 年 12 月~20 年 3 月] 納品された Pd-Au 合金試料について、キャラクタリゼーションを行い、PM-IRAS、及び AP-XPS(1 回目)を使ったオペランド測定の実験を実施した。

[20 年 4 月~20 年 9 月] PM-IRAS の測定を継続すると共に AP-XPS による 2 回目の実験(オペランド測定)を実施した。また、得られた実験結果について第一原理計算を用いたシミュレーションを実施した。これまでに得られた結果について論文発表の準備を行った。

**【結果】**

分析試料には、表面の原子配列の整った Pd—Au 合金単結晶を用いた。今回の実験で使用した単結晶は(100)面が露出した構造のものを選択した。過去に測定したバルクの Pd/Au 組成比が等しく、(111)面が露出した単結晶と比較して、表面近傍での Pd/Au 組成比で Pd が多く存在することが分かった。(cf. (100)面、(111)面共に実際の触媒粒子を構成する代表的な面方位であり、触媒研究における代表的なモデル表面として用いられる。) 単結晶表面で起こる触媒反応を観測することで、表面の組成比変化という原子レベルの現象と、触媒活性というマクロな現象の関係を実験・計算の両面から詳細検討した。

オペランド測定に先立ち、単結晶試料はその表面を清浄化(大気中で付着したゴミを除去するプロセス)する必要がある。実験装置に取り付けられたアルゴンイオンスパッタリング装置、試料加熱装置を用いて清浄化を行った。清浄化の度合いは XPS と低速電子線回折(LEED)を用いて評価し、十分に清浄化できたことを確認した。

オペランド条件での AP-XPS 測定は、先述の通り、茨城県つくば市の放射光施設：高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーで実施した。放射光は X 線エネルギーが可変であることから、分析する深さを調整可能という利点がある。本実験では、X 線のエネルギーは Pd 3d 内殻軌道に対して 430 eV、Au 4f 内殻軌道に対して 180 eV に設定した。これにより Pd—Au 合金の表面から深さ 1 nm 程度の表面を分析した。AP-XPS と同時に MS を用いて触媒活性を測定した。本実験では、通常の超高真空装置での実験と異なり、反応ガスの圧力が大気圧近いため、流量可変のリークバルブを用いて一部ガスを抜き出して計測した。

実験では、先述の通り(1)なぜ合金化で低温活性が生じるのか、(2)触媒反応を律速する因子は何かの 2 点に着目した。様々な条件で実験を行ったが、特徴的な結果として、まず Pd 単体との比較から Pd—Au 合金表面の酸化物形成における生成温度が高温側へシフトし、また生成量が抑制されることを確認した。これは Pd—Au 合金表面では酸化的条件においても表面に酸化物が出来づらく、金属的な状態を維持することを意味する。また、生成した酸化物の構造について、過去の実験結果や文献と比較して検討した。

酸化的条件(CO : O<sub>2</sub> = 1 : 9)、還元的条件(CO : O<sub>2</sub> = 5 : 5)を繰り返す触媒サイクル試験中のオペランド測定において、サイクル数が増えるに従って触媒表面が次第に酸化物で覆われていくことが分かった。一般にサイクル数が増えることで触媒活性が低下することが知られているが、この原因が表面の酸化によるものであると明らかにした。一方で活性低下後の表面の Pd/Au 組成には大きな変化がなかった。

PM-IRAS 測定は、申請者らがこれまでに慶應大学内に立ち上げた専用装置を用いて実施した。Pd 単体表面との比較から Pd—Au 合金表面では CO 分子の吸着量が少なく、一部には CO と結合していない空サイトが存在することを確認した。特に PM-IRAS 分析は CO 分子の吸着様式を詳細に調べることが可能である。分析の結果、1つの Pd 原子と 1つ CO 分子が結合したトップサイトが多く、一方で2つ(または3つ)の Pd 原子と 1つの CO 分子が結合したブリッジサイト(またはホローサイト)は少なかった。この結果は先の AP-XPS による分析結果とも符合する。

実験結果の解釈は第一原理計算を併用して進めた。特に Pd 単体と Pd—Au 合金表面に対する酸素分子の吸着特性の違いに着目して計算を行った。具体的には酸素が Pd 原子あるいは Au 原子と結合することによる安定化度合を表す吸着エネルギーを計算し Pd と Pd—Au 合金で比較した。結果として、Pd—Au 合金表面では酸素の吸着エネルギーが低下し、また表面の構造的に酸素の吸着量も少なくなる傾向にある事が判明した。また(100)面と(111)面でも吸着エネルギーに違いがあることも明らかになった。

**【考察】**

申請者は、これまでも実験と計算の両面から三元触媒の研究を行ってきた。例えば、Pd 単結晶/粉体触媒を用いた CO 酸化反応をオペランド分析し、高活性を示す温度・圧力条件で Pd 表面の化学状態を調べた。その結果、表面に Pd 酸化物が生成すると活性が向上することを発見し、更に第一原理計算から酸化物格子中の酸素原子が高い活性を示すことを解明している。本研究では、対象とする Pd-Au 合金触媒について、Pd 単結晶との比較から考察を進めた。

表面の Pd/Au 組成は触媒の活性を議論するための重要要素となる。純粋に Pd のみで構成される Pd 単結晶と比較して、合金では表面に分布する Pd の存在量が 30%~50%になっている(Au が 50%~70%存在する)。先述の通り、CO 分子は 2 つ(あるいは 3 つ)の Pd 原子に跨って結合することでより安定に表面に吸着する。Au と CO 分子はほとんど結合しないことが知られているため、表面に吸着できる CO 分子の吸着量の抑制と吸着エネルギーの低減が生じる。AP-XPS と PM-IRAS 共にこの現象を捉えており、また並行実施した第一原理計算の結果でも支持される。これまでも合金触媒による触媒活性の向上は、隣り合った異種元素の作り出す“特殊な場”が重要と理解されていたが、今回の結果は異種元素(Pd と Au)が反応分子(CO と O<sub>2</sub>)の吸着挙動に影響を与えることを実験的・理論的に明らかにした。

酸化条件において、Pd-Au 合金表面には酸化物の形成が認められた。酸化物の表面構造について詳細解析を行った。LEED による表面周期構造の解析と AP-XPS による Pd や O の電子状態分析によって、これが表面に二次元的に広がった、所謂“表面酸化物”となっていることが分かった。特に興味深いのは、Pd-Au 合金上の表面酸化物が Pd 単体の表面酸化物と同じ構造を持つことである。従来、Pd 単体や Rh 単体などでは高い周期性を持った表面酸化物の形成が知られているが、合金で高い周期性を持った表面酸化物が形成される例はごく限られている。このような表面酸化物の物性や化学的性質については未解明の点も多く、世界的にも注目されている。触媒機能として見た場合には、Pd 単結晶の表面酸化物上には CO 分子が吸着可能で、かつ酸化物格子中に含まれる酸素と反応して CO<sub>2</sub>を生成するプロセスも進行可能と推定されている。合金触媒においても、今後より精力的な研究推進が望まれる。

一方で、触媒サイクルを繰り返すことで、表面に酸化物が形成され、活性が次第に低下することも確認された。これについて、詳細解析を行ったところ、酸化物の種類として、表面酸化物ではなく、酸化がより進行した際に生成するバルク酸化物となっていることが分かった。同じ酸化物でも活性種と不活性種が存在するという事を示唆している。一方で表面の Pd/Au 組成比については 1%程度の変化しか起こらず、当初予想していた表面への Pd 過剰析出による活性低下は見られなかった。これらは触媒の最表面を分析可能な AP-XPS や PM-IRAS を活用することで初めて明らかになった事実である。

**【今後の展望】**

触媒反応を原子レベルで解明して機能向上を実現するためには、様々な分析法を併用した総合的な研究が必須である。本研究をはじめ、国内外で同様のアイデアに基づいた研究例が報告されており、この流れは今後より大きな潮流となると考えている。本研究により、従来未解明だった合金触媒の機能発現メカニズムの一端が見えてきた。今後、表面の元素組成比を自在に制御する方法を見つけ、より高性能な触媒開発に貢献したいと考えている。

本研究を継続し、低温高活性な触媒が完成すれば、給湯器向け CO 除去触媒や小型防毒マスクなど、これまで三元触媒が利用できなかった新しい用途への展開が期待できる。また、触媒作用の根本メカニズムを理解することで、同じく実用触媒で課題となっている高耐久化、貴金属の使用量低減による低価格化、低環境負荷にも貢献できると期待される。申請者の所属研究室では、複数の自動車メーカーとの交流がある。本研究で得られた知見は、メーカー担当者との意見交換を通して、実際の三元触媒開発へ貢献したい。