

# 同位体イメージングによる排ガス浄化 三元触媒の酸素吸蔵可視化と解析

Visualization and Analysis of Oxygen Storage Process of Automotive Three-Way Catalyst by Isotope Imaging Technique  
**Key-words** : Three-way catalyst, Oxygen storage capacity, Ceria-Zirconia, Isotope labeling, Visualization, SIMS

長澤 剛

Tsuyoshi NAGASAWA (Institute of Science Tokyo)

## 1. はじめに

年々厳しさを増す自動車排出ガス規制強化に対応し、エンジンのパワートレインとしての競争力を維持する上では、排出ガス浄化システムの性能向上は必須である。特に近年は実路走行時の排出ガスを対象とした規制（RDE 規制）も導入が開始され、過渡的な条件を含む幅広い温度・気体組成に対応可能な排気触媒システムの開発が求められている<sup>1)</sup>。ガソリンエンジンにおいては、理論空燃比（ストイキ）にてCO, NO<sub>x</sub>, HCが同時に処理可能な三元触媒が広く普及しているが、低温域での活性向上や貴金属使用量の低減、性能劣化の抑制、およびモデルベース開発に向けた高精度な反応モデルの構築など、解決すべき課題は数多く残されている。これらの課題を克服する上では、詳細な反応メカニズムを理解することが必要不可欠である。

三元触媒は一般的にハニカム状の基材表面に塗布されており、貴金属ナノ粒子（Pt, Pd, Rh等）、サポート材（アルミナ等）、酸素吸蔵材（CZ：CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体等）から構成されている。この触媒コート上にて排ガス中のCO, HCの酸化およびNO<sub>x</sub>の還元が進行し、N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>へと浄化される（図1）。三元触媒は空燃比がストイキから外れた場合には浄化率が急激に低下するため、リーン（酸素過剰）時には酸素吸蔵材に酸素を取り込み、一方リッチ（酸素不足）時には放出して反応サイト近傍をストイキ（理論空燃比）に保つことで雰囲気の変動に対処している。このため、浄化プロセスは触媒表面の反応と酸素吸蔵材内部／表面の酸素移動が絡み合い、非常に複雑となる。酸素貯

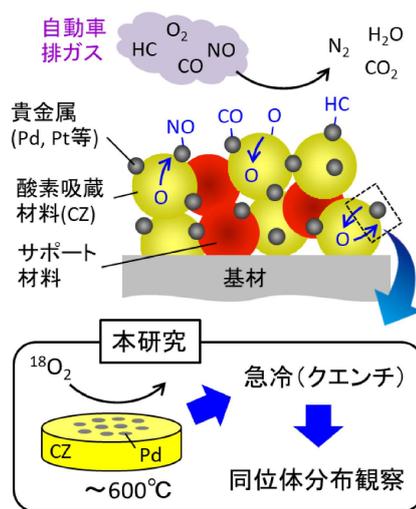


図1 三元触媒の模式図と本研究のアプローチ

蔵能（OSC）は三元触媒の浄化性能に大きく影響するため<sup>2),3)</sup>、新規 OSC 材料開発や過渡的な条件下における高精度な三元触媒反応モデルの構築に向けて、OSC 材料内の酸素挙動を明らかにすることは重要となる。そこで筆者らは同位体ラベリングと高温反応のクエンチ（急速冷却）を組み合わせた同位体クエンチ法を用い、モデル三元触媒における酸素吸蔵過程の可視化に取り組んでいる。本稿ではモデル Pd/CZ 触媒の可視化と解析に取り組んだ成果<sup>4),5)</sup> について紹介する。

## 2. 同位体ラベリングによる可視化手法

図1下部に本研究のアプローチを示す。本研究では酸素吸蔵材料であるセリアジルコニア固溶体（CZ）の緻密基板上に金属パラジウム（Pd）を塗布した三元触媒のモデル系を作製し、これに酸素同位体ラベリングと反応のクエンチを組み合わせた可視化技術（同位体クエンチ法<sup>6)</sup>）を適用することで、Pd/CZ 界面付近の酸素吸蔵分布を可視化した。図2に本手法にて使用するクエンチ機能付き反応炉の概略図を示す。電気炉内に設置されたセラミック管に円盤状サンプルを設置し、両側から水冷ジャケット内に埋め込まれたノズルを差し込む。水冷ジャケットを断熱材によって覆うことで、ノズル内は室温に、サンプル部は高温に保たれる。ノズルより常温 He ガスを流速 213 m/s 程度にて噴射し、サンプルを反応温度から室温まで約 1.5 秒で急冷することで表面およびバルク内化学種の動きを凍結保存する。本研究ではサンプルを反応炉に設置し、所定の温度にて 50% H<sub>2</sub>/Ar を 40 分間流して還元（酸素放出）を行った後、<sup>18</sup>O<sub>2</sub> を 2 分間供給して CZ に吸蔵させる。その後 He ガス噴流によってサンプルを室

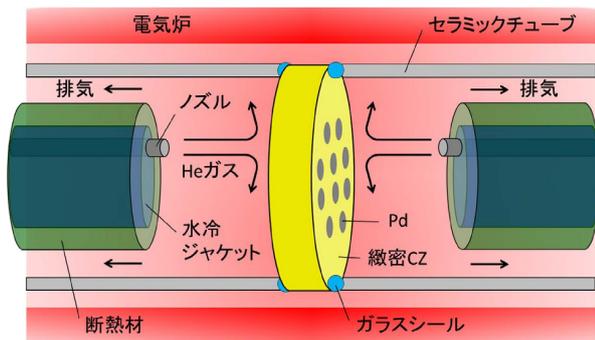


図2 クエンチ機構付き反応炉

温付近までクエンチする。クエンチ後のサンプル断面および表面の同位体分布は最高空間分解能 50 nm の二次イオン質量分析計 (SIMS, CAMECA NanoSIMS 50L) を用いて計測する。断面観察時には事前にサンプル周囲を樹脂で固定した後、クロスセクションポリッシャーにて平滑断面を作製する。実験は 600 °C、500 °C の 2 条件にて実施した。また本実験で使用した緻密 CZ 基板は直径 20 mm 程度であり、表面に複数箇所 Pd が塗布されている。Pd ペーストと CZ の境界付近には粒径 1~3 μm 程度の Pd 粒子が点在しており、SIMS 観察はこの付近を対象に実施した。

### 3. モデル Pd/CZ 触媒の酸素吸蔵可視化

図3上段に 600 °C におけるモデル Pd/CZ 触媒の (a) 断面および (b) 表面の <sup>18</sup>O 濃度分布を示す。下段が対応する箇所の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。ここでいう <sup>18</sup>O 濃度 ( $C_{18O}$ ) とは、SIMS により得られた <sup>18</sup>O のシグナル強度を、<sup>16</sup>O と <sup>18</sup>O のシグナル強度の和で除した値である。この値は定量的に取り扱うことができ、自然界比では 0.2% となる。図3(a)より、<sup>18</sup>O は CZ 表面から内部へと浸透し、その濃度および浸透深さは Pd 周辺で増加していることが分かる。また図3(b)より、CZ 表面においては Pd 粒子を取り囲むように <sup>18</sup>O 濃度が高い領域が形成されている様子が確認され、Pd/CZ 界面 (黒破線部) から離れるにつれ、CZ 表面の <sup>18</sup>O 濃度は徐々に減少していくことが分かる。このように本可視化により、CZ への酸素吸蔵が Pd との界面において促進され、吸蔵された酸素が CZ 深さ方向および表面方向に拡散していく様子を直接捉えることに成功した。同様の実験を水素還元代わりに酸化雰囲気後に <sup>18</sup>O<sub>2</sub> を供給する形で実施したところ、Pd の有無に関わらず CZ への <sup>18</sup>O の拡散はほとんど観察されなかったことから、図3で観察される <sup>18</sup>O の入り込みは、ほぼすべて酸素吸蔵によるものであることが分かる。なお今回のケースとは異なるが、例えば

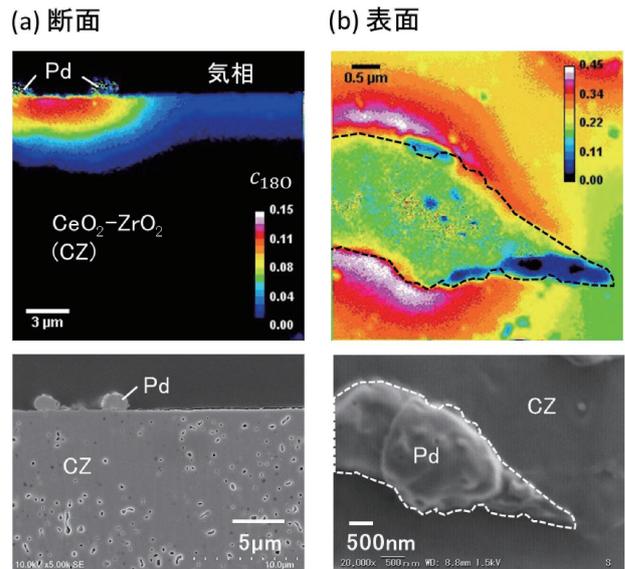


図3 600 °C におけるモデル Pd/CZ 触媒の (a) 断面および (b) 表面の <sup>18</sup>O 濃度分布と SEM 画像<sup>4)</sup>

固体電解質などの酸素イオン伝導性を示す材料の場合、吸蔵のような正味の酸素の入り込みが無くても、材料中の <sup>16</sup>O と交換する形で <sup>18</sup>O が内部へ入り込み、自己拡散によって内部へ浸透することがある<sup>6)</sup>。このような現象を伴う際は、同位体の正味の吸蔵・流入と同位体交換の切り分けに注意する必要がある。

図4(a)は 500 °C にて 40 分の水素還元後、2 分間 <sup>18</sup>O<sub>2</sub> を吸蔵させたのち、クエンチしたモデル Pd/CZ 触媒表面における <sup>18</sup>O 濃度の分布を示している。(b) には対応する相マッピング (CeO<sub>2</sub> 二次イオンシグナル, EDS による Pd シグナル) も併せて示している。これより、CZ 表面における高 <sup>18</sup>O 濃度領域は Pd 粒子周辺に集中しており、最も高い <sup>18</sup>O 濃度 (点 A) は Pd から 2.0 μm ほど離れた領域 (点 B) と比較して 10 倍程度となっている。また Pd 表面においても不均一な <sup>18</sup>O 濃度分布が観察される。特に図4(c)に示す Pd/CZ 界面を横切る方向の <sup>18</sup>O 濃度プロファイルに着目すると、<sup>18</sup>O 濃度は Pd/CZ 境界付近で最大値を示し、境界から離れるにつれ、CZ 表面、Pd 表面とも単調減少する上に凸の分布となる。

また CZ 表面に Pd クラスタが担持された系を対象に、実験と同様に水素還元による酸素放出と、それに引き続く酸素吸蔵の第一原理 (DFT) 計算を実施した。Pd/CZ における酸素放出・吸蔵過程のエネルギー変化を計算し、原子レベルの酸素放出・吸蔵メカニズムを調査した。図5(a)は計算結果を、図5(b)には計算結果を模式的に表した図を示している。図に示す通り、水素還元においては Pd 表面に H<sub>2</sub> が乖離吸着したのち、Pd 周囲の CZ 表面へ移動し (スピルオーバー)、

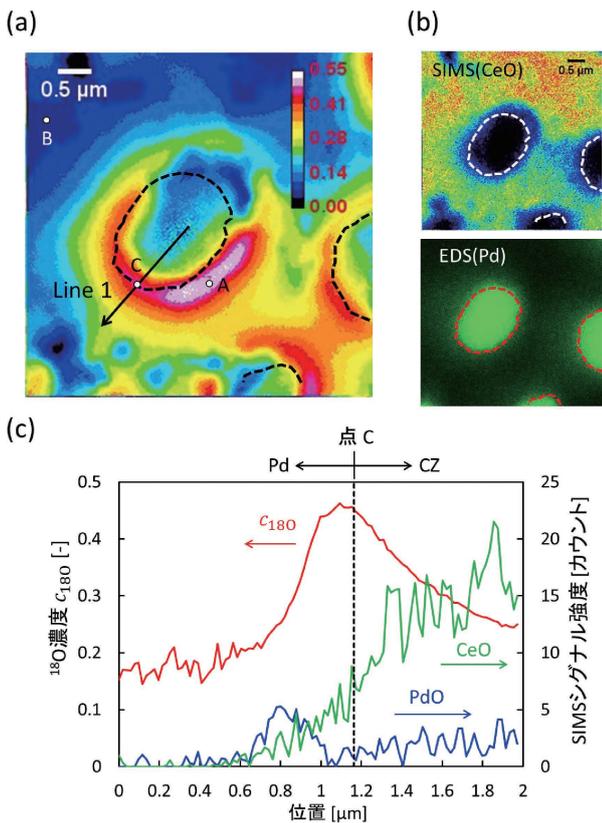


図4 500 °Cにおけるモデル Pd/CZ 触媒表面の (a)  $^{18}\text{O}$  濃度分布と (b) 同位置の相マッピング. (a) の Line 1 におけるラインプロファイルをもとに (c) に示す<sup>5)</sup>

$\text{H}_2\text{O}$  となることで酸素空孔  $\text{V}_\text{O}$  が生成される. また酸素吸蔵過程においては, 酸素分子は最初に CZ 表面に吸着し, CZ 表面に取り込まれた酸素原子が酸素空孔サイトを埋める一方, CZ 表面に結合した別の酸素原子が Pd 粒子に向かって移動することが明らかとなった. そのため酸素同位体ラベリング実験において, Pd/CZ 境界付近で吸蔵された  $^{18}\text{O}$  は, CZ 表面と Pd 表面の両方に向かって移動し,  $^{18}\text{O}$  濃度勾配によって境界から遠ざかる方向に拡散する. その結果, Pd/CZ 界面付近で最大値を持つ上に凸の  $^{18}\text{O}$  濃度プロファイルが形成されると考えられる. また 600 °C (図 3(b)) と 500 °C (図 4(a)) を比較すると, 表面において 600 °C の方が高い  $^{18}\text{O}$  濃度の領域が Pd 表面, CZ 表面ともに広範囲に及んでいることから, 温度の上昇に伴い Pd, CZ 表面における酸素の拡散が促進されていると考えられる.

#### 4. シミュレーションによる同位体分布の解析

実験にて取得した酸素同位体分布を定量的に解析するため, 拡散方程式を基にした酸素放出・吸蔵シミュレーションを実施し, 実験結果と比較した. はじめに酸素放出 (酸素空孔導入) と空孔拡散によって表面・

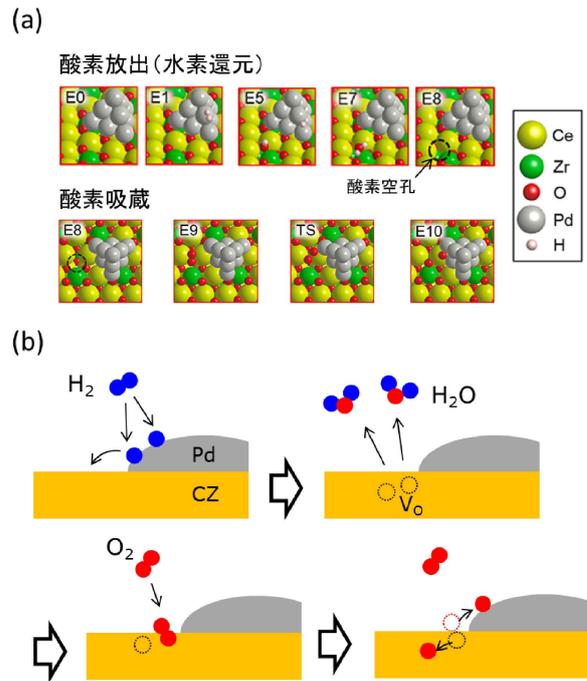


図5 Pd/CZ における酸素放出・吸蔵過程の (a) 第一原理計算<sup>5)</sup> および (b) 計算結果を模式的に表した図

内部の空孔濃度分布を計算し, その後酸素同位体の吸蔵・拡散によって表面・内部の酸素同位体濃度分布を計算する 2 段階のシミュレーションを実施した. 酸素拡散係数は空孔濃度に依存することから, 吸蔵時には自己拡散と空孔濃度勾配に起因する移流によって酸素は輸送される. シミュレーションにおいては表面における酸素放出および酸素吸蔵の速度定数が未知数となるため, 図 6(a) に示すように Pd 部と CZ 部の速度定数は実験結果とシミュレーションが良好に一致するよう決定した.

図 6(a) は 600 °C における実験と酸素放出・吸蔵シミュレーションによる断面  $^{18}\text{O}$  濃度分布の比較である. Pd 直下の  $^{18}\text{O}$  濃度分布などは両者に違いはあるものの,  $^{18}\text{O}$  の拡散範囲についてはおおむね再現できている. またここで得られた単位面積あたりの酸素放出・吸蔵速度 (フラックス) について, 図 6(b) に示すように一般的な Pd/CZ 粉末触媒試料の熱重量分析 (TGA) から算出された酸素放出・吸蔵速度と比較したところ, 両者は同様の傾向 (大小関係) を示し, また絶対値としても同じオーダーとなった. これは本可視化手法が, 実際の粉末から構成される三元触媒の挙動を正確にシミュレーションする技術の確立に利用可能なことを示している. また本研究で示したように, 本可視化手法は定性的なメカニズムの解明だけでなく, 局所の拡散係数や表面反応定数などの定量的な解析にも利用できる点が大きな特長の一つである.

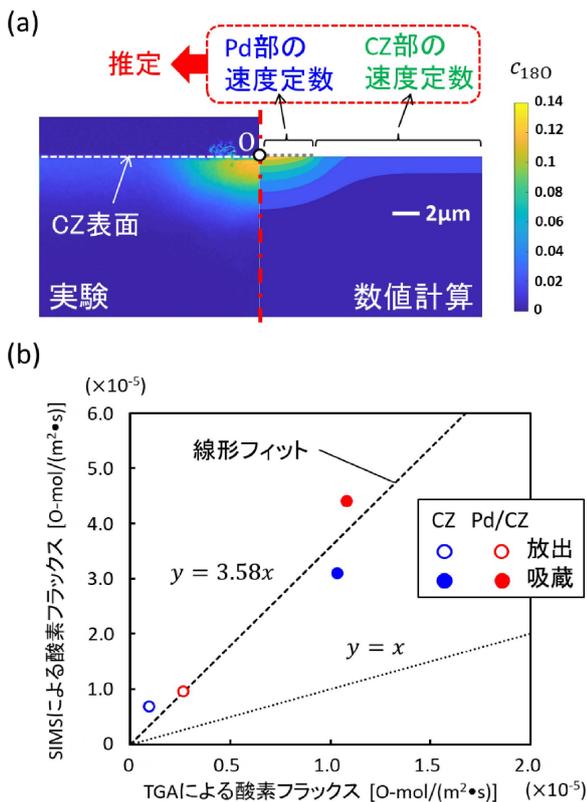


図6 (a)実験と酸素放出・吸蔵シミュレーションによる断面 $^{18}\text{O}$ 濃度分布の比較。(b)600℃におけるTGAおよびSIMS計測を基にした酸素放出・吸蔵フラックスの比較<sup>4)</sup>

## 5. おわりに

本稿では、酸素同位体ラベリングと高温反応のクエンチを組み合わせた同位体クエンチ法を用い、酸素吸蔵材CZの緻密基板上に貴金属Pdが塗布されたモデル三元触媒内の酸素吸蔵分布を可視化した事例について紹介した。またDFT計算や拡散シミュレーションと組み合わせることにより、詳細な反応メカニズムの解明や、局所速度論パラメータの定量的な解析に取り組んだ事例についても概説した。今後さまざまな実験条件、材料組成にて実験を行うことにより、三元触媒

反応メカニズムの包括的な解明とモデル構築につながることを期待される。また本可視化手法は最高50nmという高い空間分解能にて表面やバルク内の化学種分布を捉えることができ、同位体も酸素に限らず多様な元素を計測対象とすることが出来る汎用性の高い手法である。このため今回取り上げた固体触媒のモデル系の他にも、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の電極<sup>6)</sup>など、高温におけるさまざまな反応界面に展開できるポテンシャルを有する。今後、本手法が幅広い材料や反応システムの現象解明に応用展開されることが期待される。

**謝辞** 本研究を進めるにあたり、文部科学省「マテリアルリサーチインフラ」事業の支援を受けました。第一原理計算についてはHanyang大学のKyeoung Hak Kim先生のグループに実施頂きました。また実験実施にあたり、共同研究者の皆様にも多大なご協力を頂きました。この場を借りて深く感謝致します。

## 文献

- 1) Y. Zhang, J. Deng, Q. Li, Y. Liu, B. He, Z. Hu, S. Bo and L. Li, *SAE Technical Paper*, 2020-01-0380 (2020).
- 2) Y. Sun, C. Li, I. Djerdj, O. Khalid, P. Cop, J. Sann, T. Weber, S. Werner, K. Turke, Y. Guo, B. M. Smarsly and H. Over, *Catalysis Science & Technology*, 9, 2163 (2019).
- 3) I. Chinzai, Y. Saito, A. Morikawa, S. Kato, T. Ohashi and T. Hirao, *SAE Technical Paper*, 2018-01-0942 (2018).
- 4) T. Nagasawa, A. Kobayashi, S. Sato, H. Kosaka, K. Kim, H. M. You, K. Hanamura, A. Terada and T. Mishima, *Chemical Engineering Journal*, 453[2], 139937 (2023).
- 5) H. M. You, T. Nagasawa, J. W. Lee, H. Kwon and K. Kim, *Applied Surface Science*, 648, 159045 (2024).
- 6) T. Nagasawa and K. Hanamura, *Journal of Power Sources*, 367, 57 (2017).

## 筆者紹介



長澤 剛 (ながさわ つよし)

東京科学大学工学院機械系 准教授。2018年に東京工業大学にて学位取得後、同大学工学院システム制御系助教を経て、2024年より現職。熱工学分野を専門とし、固体酸化物形燃料電池、ナノ材料の燃焼合成、排気後処理システム等の研究に従事。

[連絡先] 〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京科学大学工学院機械系

E-mail: nagasawa.t.1752@m.isct.ac.jp