

学位論文要旨

Characterization of the automobile emission catalyst with nano structure using synchrotron radiation for high performance

(放射光を用いたナノ構造を有する自動車用触媒の高性能化に関する研究)

氏名 國府田 由紀

1. はじめに

環境保護および健康影響の観点から、自動車の排ガス規制は世界的に年々厳しくなっており、その規制をクリアするために排ガス浄化用触媒は重要な役割を担う。触媒活性種の1つとして用いられるロジウム(Rh)は排ガス成分の1つであるNO浄化に対して有効であることが知られている。その特性を最大限発揮させ飛躍的な浄化特性の向上を図るには、詳細反応に着目し、「分析」と「計算科学」を用いてNO吸着・反応・脱離しやすくするための原理的なメカニズムを解明すること—Model Base Research(MBR)—が必要である。

2. 本研究の目的と課題

本研究の目的は、構造的に高性能化に有効なナノ粒子を題材に、活性種の吸着点の電子状態によってNO吸着・反応・脱離を制御するために、「分析」と「計算科学」を用いてRh電子状態とNO吸着挙動の相関性を明確にし、触媒高性能化に対する知見を得ることとした。

以下のstepで研究を進めた。

step 1—材料(貴金属: Rh ナノ粒子)の本質的な特性把握

非大気開放下でのRhナノ粒子の表面およびサポート剤との界面付近の酸化状態を把握する。

step 2—材料(貴金属: Rh ナノ粒子)の実使用条件下での特性把握

大気下でのRhナノ粒子の表面およびサポート剤との界面付近の酸化状態を把握する。

step 3—ガス成分(NO)吸着・脱離挙動の把握と材料(貴金属: Rh ナノ粒子)との相関性解明

ロードロックチャンバーを利用し、Rhナノ粒子にNOを大気圧で吸着させ、NOの吸着脱離挙動を把握する。また、大気(O₂)がNO吸着に与える影響を評価するため、NOにO₂を混入したガスでの評価も行う。

step 4—サポート剤がおよぼすガス成分(NO)吸着・脱離挙動への影響

Rhナノ粒子が蒸着されたサポート剤が及ぼすNOの吸着脱離挙動への影響を検討する。比較材料として自動車用触媒の酸素吸蔵放出材として使用しているCeO₂を用いる。また、分析で得られたNO吸着・脱離挙動を理論的な解析をするため、第一原理計算で導出する反応エネルギーを求め分析結果の考察をおこなう。

3. 本研究の訴求点

(1)コンセプト触媒(単純化した試料)の採用

実触媒は構造や成分が複雑で一様でないので、相関性解明が困難となる。そこで、単純化した試料＝コンセプト触媒を用いた。今回は自然酸化膜(SiO_2)が存在する Si 基板上にガス中蒸発法で Rh ナノ粒子を蒸着したものをを用いた。

(2)放射光 XPS 分析の採用

本研究では、Rh ナノ粒子におけるガス吸着点から、サポート剤の影響を受ける界面付近まで深さ方向への電子状態の分析が必要である。そこで、エネルギーが高く、軟 X 線領域で可変性があり、ロードロックチャンバーを有し、分解能の高いアナライザーを有するあいち SR BL6N1 (軟 X 線 XPS) を使用した。

(3)in-situ SR XPS 分析の実現

大気などの影響を除外した Rh ナノ粒子の電子状態、吸着ガスの挙動解析が必要となる。そこで、あいち SR BL6N1 エンドステーションにナノ粒子蒸着装置を設置し、Rh ナノ粒子生成後非大気開放での分析を可能とした。ガス中蒸発法は Rh 源がワイヤーであり、重力法に依存しないので、分析装置の末端に設置可能であるため、in-situ 分析を実現できる。また、ロードロックを利用しガスの吸着を行なうことで、NAP-XPS では得られない大気圧下での吸着脱離挙動が分析可能となった。

4. 本研究の結果のまとめ

- (1) Rh ナノ粒子は非大気開放下ではメタル状態で存在する。
- (2) Rh ナノ粒子は大気雰囲気下で、容易に表面から酸化状態へ変化する。時間に応じて酸化が深さ方向に進行し、酸化度も高くなる。同時にサポート剤からの影響も受け、界面に近い付近でも酸化が進行する。
- (3) NO は Rh がメタル状態の時のみ吸着する。
- (4) サポート剤によって、NO の吸着・脱離挙動が異なる。
- (5) in-situ SR XPS 分析で得られた NO 吸着・脱離挙動と DFT 計算で求めた反応エネルギーで示される傾向が一致し、モデル計算がメカニズムを解明するために、有効な手法となることが示された。

5. 本研究の結論と今後の展望

以上の結果から、「分析」と「計算」により、Rh 電子状態と NO 吸着挙動の関係が明確になり、材料因子制御の可能性を見出すことができ、MBR の足掛かりとなった。今後は、原子・分子レベルの分析技術および in-situ 分析技術などの分析技術の高度化および電子状態と反応性の相関性評価手法の確立に取り組むことで、より MBR の高精度化を図ることで実触媒開発に展開していきたい。