



表面 X 線回折による自動車排気ガス触媒の多層構造解析

渡部秀敏, 後藤友美

ジョンソン・マッセイ・ジャパン合同会社

キーワード：触媒、貴金属、X 線回折、In-situ 測定、複合酸化物

1. 測定実施日

2019 年 8 月 6 日 BL8S1 (2 シフト)

2019 年 8 月 7 日 BL8S1 (2 シフト)

2. 背景と研究目的

自動車排気ガス触媒は、貴金属とそれを担持するための酸化物粉末、及び複数の添加材から構成されている。より高い排ガス浄化性能を求めて、現在では特定の性能を付与した触媒を複数積層させた開発が行われている。使用環境として 1000°C に近い温度が想定されるため、触媒の原材料の多くは無機材料であることから、原材料の構造や使用履歴に基づいた結晶構造の変化を解析するために、X 線回折法が幅広く用いられている。しかしながら、触媒の粉末を製品からサンプリングして X 線回折法を実施する場合、特定層の粉末のみを採取することが非常に困難なため、層毎の情報を得ることが難しい。その結果、目的とした特性がそれぞれの触媒層に確実に付与できているか、判断することが困難であった。今回、層毎の情報を選択的に取得することを目的に、二層で構成される触媒に対して表面 X 線回折を実施した。併せて、温度及び雰囲気を変化させた in-situ 測定を行い、自動車排気ガス触媒の解析において有用な情報が得られるか検討した。

3. 実験内容

実験は BL8S1(光エネルギー:14.37keV/0.09 nm)で行った。セラミック担体に触媒成分を塗布した自動車排気ガス触媒から 1cm 四方の試験片を切り出し分析に用いた。本触媒は上層の A 層、下層の B 層の 2 層構造からなる。上層を主に分析する際には切り出した試験片(試験片 A)を用いて実施し、下層を分析するサンプルは上層を研磨によって選択的に除去したもの(試験片 B)を使用した。また A 層及び B 層の触媒粉末を別途調製し比較検討に使用した。

4. 結果および考察

Fig.1 に得られた XRD スペクトルを示す。本実験では分析深さとビームの広がり を考慮し、試験片 A は表面の情報を選択的に取得するために入射角 1°、試験片 B は研磨による下層の露出面積が限定されていたため、ビームの広がり を考慮し入射角 5° で実験を行った。触媒原料粉末と試験片のデータを比較すると、上層(試験片 A)に関しては各々のピーク位置が一致しており、表面のみを選択的に分析できていることがわかった。一方下層(試験片 B)のデータでは、上層由来のピークとセラミック担体由来のピークが一部混在したスペクトルが観測され、下層の情報のみを選択的に取得することは困難だった。しかしながら、上層のみを選択的に分析したスペクトルやセラミック担体のスペクトルを活用することで、下層のみの変化に着目した解析が可能になると考えられる。

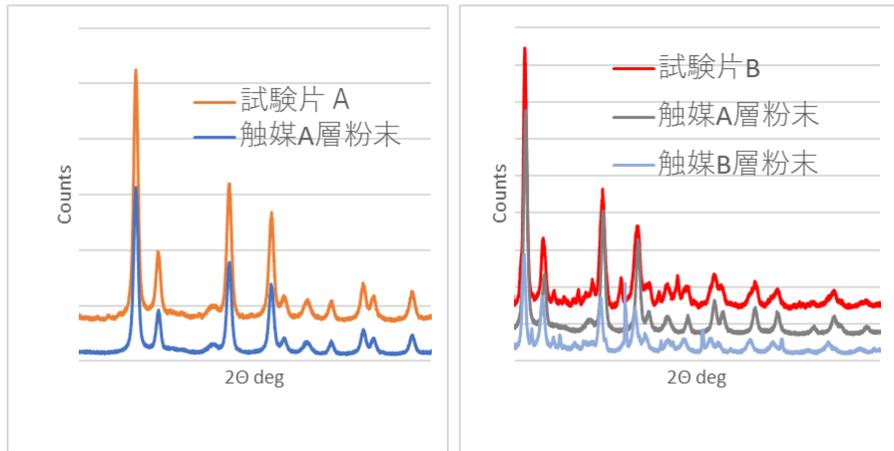


Fig.1 表面 XRD 測定結果

Fig.2 に試験片 B を用いて入射角 5° の条件で In-situ 表面 XRD 分析を実施した結果を示す。各々のスペクトルは H_2 雰囲気下で室温(RT)と $900^\circ C$ で加熱した状態で取得したスペクトルである。 H_2 雰囲気下 $900^\circ C$ のスペクトルでは●に示した付近のピークに変化が観測された。解析の結果、これらは貴金属の酸化還元反応由来の変化ではなく、添加材由来のピークの変化と考えられた。また試験片 A の In-situ 測定、試験片 B の大気雰囲気下における In-situ 測定では観測されなかったため、この変化は B 層の H_2 雰囲気下における特有の変化と考えられ、表面 X 線回折により層毎の変化を選択的に取得することが可能であることが確認できた。なお B 層の粉末原料を Lab-XRD を用いて H_2 雰囲気下 In-situ 実験を行ったが、表面 XRD を実施した際に現れた現象を再現することはできなかった。以上から、今回試験片 B で観察された現象は A 層と B 層が共存することで発現し、表面 X 線回折でのみ有効に測定された可能性がある。今回の実験を通し、放射光を利用した表面 X 線回折法によって、触媒の構造解析や In-situ でのユニークな挙動を解析できる可能性があることを確認できた。

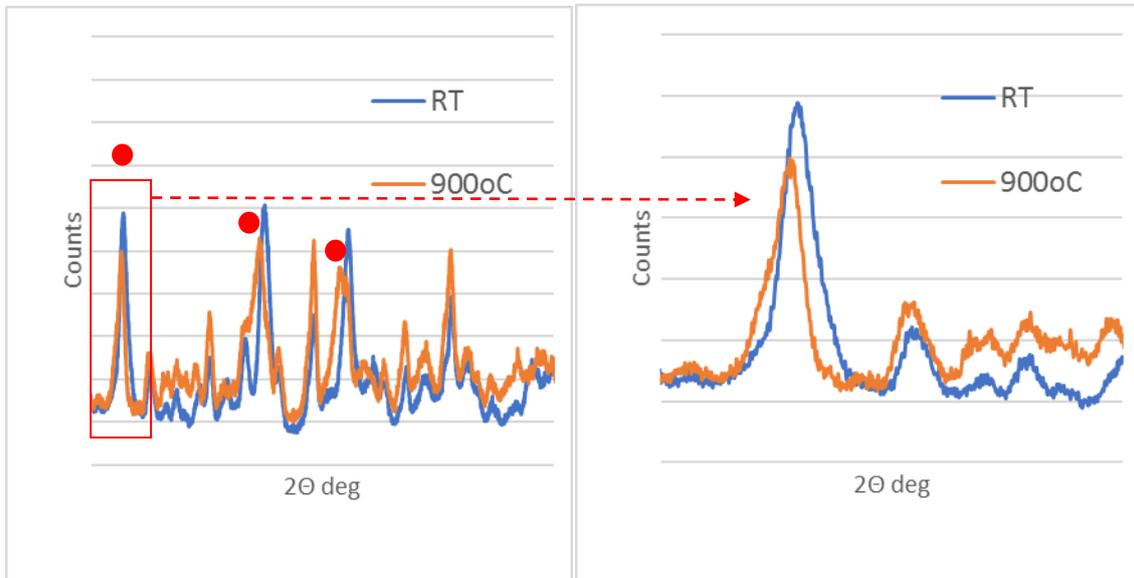


Fig.2 試験片 B の H_2 雰囲気における In-situ XRD 分析結果