

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
慶應義塾大学 理工学部	助教	豊島 遼

研究テーマ

NDIR法を用いた合金触媒のハイスループット評価技術の実証

研究報告

1. 研究の背景と目的

固体触媒は、工業製品の製造や汚染物質の除去など広く利用されており、現代社会を支える基盤技術として用いられている。本研究では、固体触媒開発のハイスループット化に向けた新しい触媒評価システムの確立を目的とした。具体的には、触媒反応で生成したガスを定量分析可能な非分散赤外吸収分光 (NDIR) を利用し、複数試料を同時測定できる評価装置を立ち上げた。本研究では、Pt、Pd、Rhなどの白金族金属を触媒中心とする自動車の排気ガス浄化触媒を測定対象とした。排気ガス浄化触媒 (通称、三元触媒) は、エンジン排気ガスに含まれる一酸化炭素 (CO) 等の有害物質を二酸化炭素 (CO₂) 等に無害化する機能を持ち、現在市販される全てのエンジン自動車に搭載される (主反応: CO酸化反応、 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$)。触媒は金属微粒子が担体に保持された構造で、金属微粒子上で反応が進行する。ただし、触媒が十分機能を発揮するためには600 K程度の加熱が必要となる。従来はエンジン排熱を利用していたが、近年ではハイブリット化に伴いエンジンの低温化が進んでいる。ハイブリット化による省エネルギーと大気汚染防止を両立させるため、低温環境でも高活性な触媒の開発が必須である。触媒機能は構成元素の組成比や反応環境(温度・ガス比率)に大きく依存するため、触媒機能の最適化プロセスには多くの時間と労力を要する。本研究では、開発したNDIR装置を用いて最適化プロセスの効率化の実証を目指した。

2. 研究成果および考察

一般的に触媒活性の評価は、反応で生成したガスの定量によって行われ、主にガスクロマトグラフィー(GC)や質量分析計(MS)が利用される。これらの装置は複数の試料からのガスを同時並行で分析することが出来ないため、同じ装置を複数用意することで実験効率の向上が図られる。ただし、装置が高価であるため複数導入の障壁になっている。そのため元素組成の影響を詳細に評価して、短時間で効率的に触媒開発にフィードバックすることが困難である。

本研究では、触媒の活性評価にNDIRを採用した。NDIRは分子振動から分子の種類や存在量を分析する赤外分光の一種である。装置構成としては、分析試料を赤外光源と赤外検出器の間にセットし、試料を透過した赤外光を分析する。NDIRで用いる光源、検出器は安価、かつ小型(卓上サイズ)であるため、複数台の導入が容易である。特に本研究では、触媒を取めた反応セルを用いて、触媒反応中の反応ガス・生成ガスの定量分析を可能にした。触媒の活性評価の様な注目するガスの種類が限定される場合はNDIRの利用が効果的である。

構造がシンプルで小型のNDIRの利点を活かして、多連の反応セルと赤外光源・検出器を組み合わせたハイスループット評価装置を開発した(図1)。装置には、触媒反応を簡便かつ精密に評価するために以下の特徴を持たせた。

- 反応セルは、セルの周囲にヒータを配し、室温から623 Kまでの温度調整を可能にした。また本装置に特化した温度の自動調整プログラムを自作した。これによって反応条件を揃えた測定を可能とし、測定を効率化すると共に実験誤差を低減した。
- 加熱時の注意点として、温度上昇による周辺部材から赤外線放出が起これば測定に悪影響を与えることが懸念された。そこで、光源をパルス信号でON/OFF制御し、ON状態(試料+周辺)とOFF状態(周辺のみ)の赤外線を取得することで、その差分から試料情報のみを抽出できる仕組みを導入した。
- 装置の体積を小さくすることで大気ガスの排気を容易にすることで、触媒を装置に導入してから約15分で測定を可能にした。

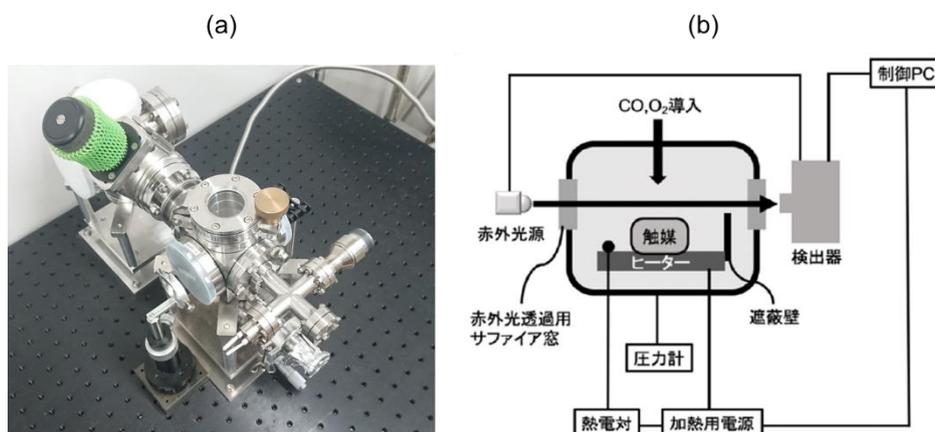


図1 装置の外観(a)と内部構造(b)

作製したNDIR装置を用いて、Pd/Al₂O₃触媒、及びPt/Al₂O₃触媒におけるCO酸化反応の活性評価を行った。なお、触媒調製ではPd(NO₃)₂水溶液、または[Pt(NH₃)₄](NO₃)₂水溶液をAl₂O₃粉末に含浸させ、673 Kで1時間、大気中で焼成した(含浸法)。作製した触媒に対して各種キャラクタリゼーションを行った。反応直前にCOによる還元処理を施した。活性評価では、CO圧力を3 Torr、O₂圧力を3 Torrとして、室温から573 Kまで0.1 K/sで昇温させながら、反応生成物のCO₂の吸収波長である4.24~4.32 μmの信号強度の変化を連続測定した(図2)。その結果、Pd触媒は約450 K、Pt触媒は約500 K以上で触媒反応が活発に進行することが確認された。検証のため従来のMS装置による分析も行い、その結果とも一致することを確認した。先行研究では、Ptと比較してPdがより低温から活性を示す結果が報告されており[1]、今回の実験でも同様の傾向が見られたことから、本研究で開発した装置が触媒の活性評価に利用できることを確認した。現在、PdやPtにAuなどの別元素を加えて合金化した触媒についても作製し、その活性評価を進めている。

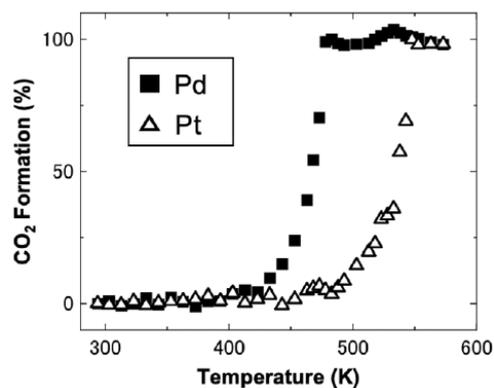


図2 NDIRによる触媒活性評価

[1] Epling, W. S. et al., Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202, 404–417.

3. 将来展望

本研究では新規のNDIR装置の立ち上げを実施し、CO酸化反応の活性評価が可能であることを確認した。今後、より高活性が期待されるPdとPtの合金触媒を用いたCO酸化反応の活性評価やCO酸化反応以外の反応への拡張を目指す。

次なる展開として、検出器として2次元赤外カメラを導入し、セル内のガスの空間分布のリアルタイム分析することを検討している。申請者らのこれまでの研究から、CO酸化反応では、触媒自体が高活性状態であっても、触媒への反応ガスの供給が追い付かず、全体の活性が低下する場合があることが判明している。高効率な触媒活性を達成するためには、触媒に効率良く反応ガスを供給することが必須である。反応ガス分布の可視化によって、新しい切り口から触媒機能の解明、高機能化につなげる。

4. 研究発表

【論文発表】

- ・装置開発に関する論文(投稿準備中)

【学会発表】

- ・表面真空学会2021(予定)